

DOCKET NO.: 260615US2XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kenichi HAMA et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/06331

INTERNATIONAL FILING DATE: May 21, 2003

FOR: METHOD AND DEVICE FOR CLEANING RAW MATERIAL GAS INTRODUCTION  
TUBE USED IN CVD FILM FORMING APPARATUS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

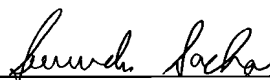
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-164151	05 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/06331.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak  
Attorney of Record  
Registration No. 24,913  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**Best Available Copy**

日 本 国 特 許 庁

21.05.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-164151

[ ST.10/C ]:

[ JP.2002-164151 ]

REC'D 11 JUL 2003

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

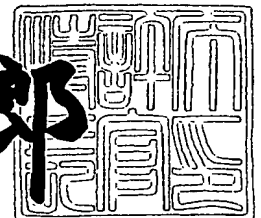
三菱商事プラスチック株式会社  
株式会社ユーテック

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3050832

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02052

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C23C 16/26  
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目 2 7 番 2 号五反田富士ビル  
三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 浜 研一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田一丁目 2 7 番 2 号五反田富士ビル  
三菱商事プラスチック株式会社内

【氏名】 鹿毛 剛

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県流山市大字西平井 9 5 6 番地の 1 株式会社ユーテック内

【氏名】 小林 巧

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県流山市大字西平井 9 5 6 番地の 1 株式会社ユーテック内

【氏名】 川邊 丈晴

【特許出願人】

【識別番号】 592079804

【氏名又は名称】 三菱商事プラスチック株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 595152438

【氏名又は名称】 株式会社ユーテック

【代理人】

【識別番号】 100088568

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎬田 將

【選任した代理人】

【識別番号】 100115794

【弁理士】

【氏名又は名称】 今下 勝博

【選任した代理人】

【識別番号】 100119677

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 賢治

【手数料の表示】

【納付書番号】 02000025485

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法及びその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面に C V D (化学気相成長) 膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃方法において、プラスチック容器内表面に C V D 膜を形成後、前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて圧縮エアーを噴射するととともに該圧縮エアーの噴射によって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及び C V D 膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段により前記汚れを成膜チャンバー系外に排出させることを特徴とする C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の圧縮エアーの噴射は原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた圧縮エアー噴射部から原料ガス導入管の求心方向に向け圧縮エアーをそれぞれ噴射することを特徴とする請求項 1 記載の C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の圧縮エアーの噴射は原料ガス導入管の外側周囲の上下関係で対向するように配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた圧縮エアー噴射部の一方は上から下に向け、他方は下から上に向け圧縮エアーを噴射することを特徴とする請求項 1 記載の C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 4】

請求項 1 記載の原料ガスをプラズマ化させるための電極として、成膜チャンバ

ーの一部は外部電極を兼ね、原料ガス導入管は内部電極を兼ねていることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 5】

請求項 1 記載のプラスチック容器内表面に形成する C V D 膜はターンテーブル上に設置した成膜チャンバーで行われ、かつ前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れを圧縮エアーを噴射して除去し、その除去した汚れを成膜チャンバー系外に吸引排出する工程を上記ターンテーブルが 1 回転以内に完了することを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 6】

密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面に C V D 膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃装置において、プラスチック容器内表面に C V D 膜を形成後のタイミングに合わせて原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す原料ガス導入管抜き出し手段と、原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて圧縮エアーを噴射する圧縮エアー噴射手段と、該圧縮エアーの噴射によって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及び C V D 膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように成膜チャンバー系外に排出させる強力な吸引排出手段とを備えたことを特徴とする C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置。

【請求項 7】

請求項 6 記載の圧縮エアーの噴射手段は、原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置した先細の圧縮エアー噴射部で形成されていることを特徴とする請求項 6 記載の C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置。

【請求項 8】

請求項 6 記載の圧縮エアーの噴射は原料ガス導入管の外側周囲の上下関係が交互に変わりながら対向するように配置した先細の圧縮エアー噴射部の一方は上から下に向け、他方は下から上に向けて形成したことを特徴とする請求項 6 記載の CVD 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置。

【請求項 9】

密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面に CVD 膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃方法において、プラスチック容器内表面に CVD 膜を形成後、前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された汚れに向けて超音波エアーをブローするととともに該超音波エアーのブローによって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及び CVD 膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段により前記汚れを成膜チャンバー系外に排出させることを特徴とする CVD 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 10】

請求項 9 記載の超音波エアーのブローは、原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波エアーのブロー部から原料ガス導入管の求心方向に向け超音波エアーをそれぞれブローすることを特徴とする請求項 9 記載の CVD 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 11】

請求項 9 記載の超音波エアーのブローは、原料ガス導入管の外側周囲の上下関係で対向するように配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波エアーのブロー部の一方は上から下に向け、他方は下から上に向け超音波エアーをブローすることを特徴とする請求項 9 記載の CVD 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法。

【請求項 12】

密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面にCVD(化学気相成長)膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃装置において、プラスチック容器内表面にCVD膜を形成後のタイミングに合わせて原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す原料ガス導入管抜き出し手段と、原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて超音波エアーをブローする超音波エアーブロー手段と、該超音波エアーのブローによって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及びCVD膜を形成したプラスチック容器側に移行させずに成膜チャンバー系外に排出させる強力な吸引排出手段とを備えたことを特徴とするCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 記載の超音波エアーブロー手段は、原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波発振器で形成されていることを特徴とする請求項 1 2 記載のCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 記載の超音波エアーブロー手段は、原料ガス導入管の外側周囲の上下関係が交互に変わりながら対向するように配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波発振器からの超音波エアーブロー部の一方は上から下に向け、他方は下から上に向けて形成したことを特徴とする請求項 1 2 記載のCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置。

【請求項 1 5】

原料ガス導入管が内部電極を兼ねない場合は、成膜チャンバー内でのプラズマ発生手段はマイクロ波発生装置で行なうことを特徴とする請求項 1 乃至 1 4 記載の原料ガス導入管の清掃方法及びその装置。

【請求項 1 6】

内部電極を兼ねた原料ガス導入管又は内部電極を兼ねない原料ガス導入管に使



用する基体素材は、表面を研磨した SUS 3 0 4 若しくは SUS 3 1 6 とするか、あるいはその表面処理である硬質金合金メッキの材質を 99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni 等の酸性硬質金メッキとしたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 15 記載の原料ガス導入管の清掃方法及びその装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CVD (Chemical Vapor Deposition、化学気相成長) 法により、プラスチック容器の内表面に CVD 膜、特に DLC (ダイヤモンドライクカーボン) 膜やポリマーライクアモルファスカーボン膜等の炭素膜あるいは Si-C-H-O を含有するシリカ膜等を形成するための CVD 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスバリア性等の向上の目的でプラスチック容器の内表面に DLC 膜を蒸着するために、CVD 法、特にプラズマ CVD 法を用いた蒸着装置が、例えば特開平 8-53117 号公報に開示されている。また、特開平 10-258825 号公報には、DLC 膜コーティングプラスチック容器の量産用製造装置及びその製造方法が開示されている。さらに、特開平 10-226884 号公報には、外面から外方に突出する突出物を有する容器に、まだらなく DLC 膜をコーティングすることができる DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置及びその製造方法が開示されている。

【0003】

特開平 8-53117 号公報では、DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置の内部電極は導電材料で形成され、原料ガス導入のための配管を兼ねている。この内部電極は原料ガス供給口を末端に有するパイプ形状を採る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、特開平 8-53117 号公報の製造装置をはじめ、従来の製造装置

では、プラスチック容器の内表面にDLC膜を成膜すると、その製造装置を構成する部材の一つである内部電極の外表面（原料ガス導入管外表面）及び内表面（原料ガス導入管内表面）に炭素粉を主成分とする汚れが付着してしまう。このため、プラスチック容器、例えばPETボトル（ポリエチレンテレフタレート樹脂製容器）の内表面にDLC膜の成膜を次々と繰り返してDLC膜コーティングボトルを製造していくと、炭素粉を主成分とする汚れが堆積し徐々に厚くなる。そしてその汚れがある厚さ（例えば $5\mu\text{m}$ 程度の厚さ）になると内部電極から剥がれ落ちてしまう。この剥がれ落ちた炭素粉を主成分とする汚れはペットボトル内部に落ち、その結果、ペットボトル内部に落ちた汚れによってそのペットボトルの中に成膜されない部分が生じ、ガスバリア性を低下させ、不良品となってしまふ。

#### 【0005】

一方、炭素粉を主成分とする汚れがペットボトル内部に剥がれ落ちることを防止するには次の方法が考えられる。つまり、炭素粉を主成分とする汚れが剥がれ落ちる前に製造装置を分解して内部電極を取り外し、汚れが付着している内部電極の外表面及び内表面を作業者がヤスリで削る等して掃除する方法である。このように内部電極の外表面及び内表面を掃除すれば、ペットボトル内部に炭素粉を主成分とする汚れが剥がれ落ちることを防止することができるはずである。

#### 【0006】

このような方法を用いれば、ペットボトル内部に炭素粉を主成分とする汚れが剥がれ落ちることは防止できる。しかし、炭素粉を主成分とする汚れは、おおよそコーティング200～400回行なう毎に除去しなければDLC膜コーティングプラスチック容器の品質が低下する為、頻繁に内部電極を分解して清掃しなければならない。するとDLC膜成膜装置の稼働率は著しく低下してしまう。

#### 【0007】

また、内部電極に炭素粉を主成分とする汚れが付着すると、プラズマ放電の不安定及び放電停止を招く。

#### 【0008】

本発明の課題は、炭素粉を主成分とする汚れが原料ガス導入管の内外表面に付

着形成された場合に、該汚れを原料ガス導入管の内外表面から除去する為に原料ガス導入管に非接触の状態で汚れを除去するとともに該汚れがプラスチック容器や成膜チャンバーに移行しないように回収出来るようにするとともに、該汚れと汚れの回収作業が原料ガス導入管の引き出し作業中に完了するようにし、かつDLC膜成膜装置の分解・点検の間隔を延ばして、DLC膜コーティングプラスチック容器の製造稼働効率を低下させないことにある。

## 【0009】

上記課題を達成する為に、本発明は、原料ガス導入管外表面に炭素粉を主成分とする汚れの強固な付着を防止して、炭素粉を主成分とする汚れを短時間にしかも容易に除去することができる原料ガス導入管清掃方法及びその装置を提供することである。

## 【0010】

また本発明は、成膜チャンバーをサークル状に複数配設したターンテーブルを一回転させる間に製造サイクルを行なう量産機であるロータリー型プラズマCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管に対しても、同様に原料ガス導入管外表面に炭素粉を主成分とする汚れの強固な固着を防止して、該汚れを短時間にしかも容易に除去して、分解・点検の間隔を延ばし、製造稼働効率を向上させることを目的とする。

## 【0011】

本発明は、内部電極を兼ねた原料ガス導入管に使用する基体素材として表面を研磨したSUS304とし、またその表面処理である硬質金合金メッキの材質を99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni等の酸性硬質金メッキと限定することで、電極汚れと内部電極表面との反応を起こさず、電極汚れをさらに容易に払拭除去可能とすることを目的とする。

## 【0012】

本発明は、CVD成膜装置の稼働時において、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを除去する最適のタイミング及びその除去方法を提案し、CVD成膜装置の生産稼働率を低下させずに連続運転を可能とするCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法及び装置を提供することを

目的とする。

【0013】

本発明の清掃方法及びその装置は、通常のCVD成膜装置或いはロータリー型CVD成膜装置にかかわらず、成膜チャンバーから原料ガス導入管を抜き出しする動作を行ない、この動作を利用して原料ガス導入管に付着形成された汚れを払拭する汚れ防止工程を提案することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法は、密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面にCVD(化学気相成長)膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃方法において、プラスチック容器内表面にCVD膜を形成後、前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて圧縮エアーを噴射するとともに該圧縮エアーの噴射によって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及びCVD膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段により前記汚れを成膜チャンバー系外に排出させることを特徴とする。

【0015】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法においては、圧縮エアーの噴射は原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた圧縮エアー噴射部から原料ガス導入管の求心方向に向け圧縮エアーをそれぞれ噴射することを特徴とする。

【0016】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法においては、圧縮エアーの噴射は原料ガス導入管の外側周囲の上下関係で対向するように配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた圧縮エアー噴射部の一方は上か

ら下に向け、他方は下から上に向け圧縮エアーを噴射することを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法においては、原料ガスをプラズマ化させるための電極として、成膜チャンバーの一部は外部電極を兼ね、原料ガス導入管は内部電極を兼ねていることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法においては、プラスチック容器内表面に形成する C V D 膜はターンテーブル上に設置した成膜チャンバーで行われ、かつ前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れを圧縮エアーを噴射して除去し、その除去した汚れを成膜チャンバー系外に吸引排出する工程を上記ターンテーブルが 1 回転以内に完了することを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置は、密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面に C V D 膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃装置において、プラスチック容器内表面に C V D 膜を形成後のタイミングに合わせて原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す原料ガス導入管抜き出し手段と、原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて圧縮エアーを噴射する圧縮エアー噴射手段と、該圧縮エアーの噴射によって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及び C V D 膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように成膜チャンバー系外に排出させる強力な吸引排出手段とを備えたことを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置においては、圧縮エアーの噴射手段は、原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置した先細の圧縮エアー噴射部で形成されていることを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置においては

、  
圧縮エアの噴射は原料ガス導入管の外側周囲の上下関係が交互に変わりながら対向するように配置した先細の圧縮エア噴射部の一方は上から下に向け、他方は下から上に向けて形成したことを特徴とする。

## 【 0 0 2 2 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法は、密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面に C V D 膜を形成するときに、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃方法において、プラスチック容器内表面に C V D 膜を形成後、前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された汚れに向けて超音波エアをブローするとともに該超音波エアのブローによって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及び C V D 膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段により前記汚れを成膜チャンバー系外に排出させることを特徴とする。

## 【 0 0 2 3 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法においては、超音波エアのブローは、原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波エアのブロー部から原料ガス導入管の求心方向に向け超音波エアをそれぞれブローすることを特徴とする。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法においては、  
超音波エアのブローは、原料ガス導入管の外側周囲の上下関係で対向するように配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波エアのブロー部の

一方は上から下に向け、他方は下から上に向け超音波エアーをブローすることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置は、密封可能な成膜チャンバーにプラスチック容器を収納し、該プラスチック容器内に挿入した昇降自在な原料ガス導入管から原料ガスを導入し、該原料ガスをプラズマ化させてプラスチック容器内表面にCVD(化学気相成長)膜を形成するとき、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃装置において、プラスチック容器内表面にCVD膜を形成後のタイミングに合わせて原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す原料ガス導入管抜き出し手段と、原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて超音波エアーをブローする超音波エアーブロー手段と、該超音波エアーのブローによって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及びCVD膜を形成したプラスチック容器側に移行させずに成膜チャンバー系外に排出させる強力な吸引排出手段とを備えたことを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置においては、超音波エアーブロー手段は、原料ガス導入管の外側周囲に所定間隔をおいて配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波発振器で形成されていることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置においては、超音波エアーブロー手段は、原料ガス導入管の外側周囲の上下関係が交互に変わりながら対向するように配置し、成膜チャンバー上部又は上方位置に設けた超音波発振器からの超音波エアーブロー部の一方は上から下に向け、他方は下から上に向けて形成したことを特徴とする。

【 0 0 2 8 】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管が内部電極を兼ねない場合の原料ガス導入管の清掃方法及びその装置においては、成膜チャンバー内で

のプラズマ発生手段はマイクロ波発生装置で行なうことを特徴とする。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法及びその装置においては、内部電極を兼ねた原料ガス導入管又は内部電極を兼ねない原料ガス導入管に使用する基体素材は、表面を研磨したSUS304若しくはSUS316とするか、あるいはその表面処理である硬質金合金メッキの材質を99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni等の酸性硬質金メッキとしたものであることを特徴とする。

#### 【 0 0 3 0 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、実施例について図面に基いて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、各図面において部材が共通する場合には、同一の符号を附した。本実施例では、内部電極を兼ねた原料ガス導入管を例に採り、説明しているが内部電極を兼ねない原料ガス導入管についても本発明が適用されることは勿論である。

#### 【 0 0 3 1 】

先ず、本発明が適用されるCVD成膜装置について概説する。

図1は、CVD成膜装置の基本構成の関係を示した概念図である。CVD成膜装置は、成膜チャンバー1と、成膜チャンバー1に収納する各プラスチック容器の内部にプラズマ化させる原料ガスを導入する内部電極を兼ねた原料ガス導入管2と、成膜チャンバー1の外部電極6ごとに高周波を供給する高周波供給手段(図示せず)と、硬質金合金メッキを施した内部電極の内外表面に付着した炭素粉を主成分とする汚れを除去する圧縮エア－噴射手段3と、内部電極を兼ねた原料ガス導入管表面から除去された汚れが成膜チャンバー及びCVD膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段4を備えたプラズマCVD成膜装置であり、外部電極に高周波を供給してプラスチック容器内で原料ガスをプラズマ化させて、プラスチック容器の内表面にCVD膜を成膜する装置である。このCVD成膜装置は、1個の成膜チャンバー或いは複数の成膜チャンバーを据付したものであり、例えば全ての成膜チャンバーにて同時に成膜を行なうバッチ方式型CVD成膜装置である場合の他、ターンテーブル上に複数の成膜チ



ャンバー設置してなる連続方式型 C V D 成膜装置のいずれにも適用できる。

【 0 0 3 2 】

成膜チャンバー 1 は、プラスチック容器を収納する外部電極と、プラスチック容器の内部に昇降自在に配置される接地した内部電極を兼ねた原料ガス導入管 2 並びに開閉自在な蓋とから構成され、密封可能な真空室を形成する。

【 0 0 3 3 】

昇降可能な蓋は、導電部材で形成されており、該蓋の下面に絶縁体を設け、内部電極を兼ねた原料ガス導入管 2 がプラスチック容器内に挿入時に内部電極と外部電極とは前記絶縁体で絶縁されている。

【 0 0 3 4 】

外部電極 6 の内部には空間が形成されており、この空間はコーティング対象のプラスチック容器、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器である P E T ボトルを収容するための収納空間である。外部電極内の収納空間は、そこに収容される P E T ボトルを収納できるように形成される。ここで、P E T ボトルの外形よりも僅かに大きくなるように形成されることが好ましい。すなわち、容器の収納空間の内壁面はプラスチック容器の外側近傍を囲む形状とすることが好ましい。ただし、プラスチック容器の内表面にバイアス電圧がかかる場合には、外部電極の収納空間の内壁面をプラスチック容器の外側近傍を囲む形状とする必要はない。蓋には、外部電極内の収納空間につながる開口部が設けられている。また、蓋の内部には空間が設けられており、この空間は上記開口部を介して外部電極内の収納空間につながっている。外部電極内の収納空間は、上部外部電極と下部外部電極の間に配置された O リング (図示せず) によって外部から密閉されている。

【 0 0 3 5 】

内部電極を兼ねた原料ガス導入管 2 は、外部電極内に配置され、且つプラスチック容器の内部に配置される。内部電極を兼ねた原料ガス導入管 2 は、昇降自在に可動し、内部電極を兼ねた原料ガス導入管 2 の先端は、外部電極 (成膜チャンバー 1) 内の空間であって外部電極内に収容された P E T ボトルの内部に配置される。原料ガス導入管 2 の先端にはガス吹き出し口が設けられている。さらに内

部電極は接地される。

【0036】

内部電極5は、硬質金合金メッキを施した導電性管状基体で形成する。このとき導電性管状基体は、表面を研磨したSUS304で形成することが好ましい。SUS304とするのは、耐食性及び高強度の理由による。研磨は機械加工による研磨とし、バフ#600の鏡面に仕上がることが好ましい。またSUS316で形成するようにしても良い。

【0037】

硬質金合金メッキとするのは、電極汚れとの反応を抑えるためである。メッキ厚みは2～10 $\mu$ mとすることが好ましく、さらに硬質金合金メッキ種類は99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni等の酸性硬質金メッキであることが好ましい。純金メッキは耐食性が最良であるが、耐摩耗性、硬さなどの機械的強度が弱い。酸性硬質金メッキ(99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni)は、耐食性、耐摩耗性、硬さなどの機械的強度も改良されているため内部電極のメッキ材としてはよい。その他の金合金(25Ag、20Cu)の硬さは酸性硬質金メッキより硬いが、耐摩耗性及び耐食性で劣る。金メッキ方法はSUS304の機械加工による研磨(バフ#600の鏡面に仕上げ)したものに、ニッケルの無電解メッキをしてその上に金メッキを行なう方法とする。

【0038】

内部電極を兼ねた原料ガス導入管2の内口径は、内部電極の管内部でのプラズマ発生を防止するため1.5mm以下、より好ましくは1.0mm以下とすることが好ましい。内口径を1.5mm以下とすることにより、内部電極の管内部における電極汚れの発生を抑制できる。また、内部電極の肉厚は、機械的強度確保のため1mm以上とすることが好ましい。

【0039】

内部電極を上述のように形成することで、電極汚れの固着を防止し、プラズマ放電を安定化させることができる。

【0040】

プラスチック容器は、蓋若しくは栓若しくはシールして使用する容器、または

それらを使用せず開口状態で使用する容器を含む。開口部の大きさは内容物に応じて決める。プラスチック容器は、剛性を適度に有する所定の肉厚を有するプラスチック容器と剛性を有さないシート材により形成されたプラスチック容器を含む。本発明に係るプラスチック容器の充填物は、炭酸飲料若しくは果汁飲料若しくは清涼飲料等の飲料、並びに医薬品、農薬品、又は吸湿を嫌う乾燥食品等を挙げることができる。

#### 【0041】

プラスチック容器を成形する際に使用する樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリエチレンテレフタレート系コポリエステル樹脂（ポリエステルアルコール成分にエチレングリコールの代わりに、シクロヘキサندیメタノールを使用したコポリマーをPETGと呼んでいる、イーストマン製）、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂（PP）、シクロオレフィンコポリマー樹脂（COC、環状オレフィン共重合）、アイオノマ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、又は、4 弗化エチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン樹脂、を例示することができる。この中で、PETが特に好ましい。

#### 【0042】

原料ガス導入管2は、プラスチック容器の内部に原料ガス発生源(図示せず)から供給される原料ガスを導入する。この原料ガス発生源はアセチレンなどの炭化水素ガス等を発生させるものである。

#### 【0043】

原料ガス導入管2は、各成膜チャンバー1に原料ガスを供給する。成膜チャンバーごとに原料ガス導入管2を設置しても良いが、一の原料ガス発生源によって、全ての成膜チャンバーに原料ガスを導入しても良い。この場合、原料ガス発生源とマスフローコントローラーとの間に、成膜チャンバーの数に応じた分岐配管

を設ける。ここで、マスフローコントローラーは成膜チャンバーの数と同数設置する。いずれにしても、各成膜チャンバーに所定量の原料ガスを供給することができればよい。

#### 【 0 0 4 4 】

原料ガスとしては、例えば、DLC膜を成膜する場合、常温で気体又は液体の脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、含酸素炭化水素類、含窒素炭化水素類などが使用される。特に炭素数が6以上のベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、シクロヘキサン等が望ましい。食品等の容器に使用する場合には、衛生上の観点から脂肪族炭化水素類、特にエチレン、プロピレン又はブチレン等のエチレン系炭化水素、又は、アセチレン、アリレン又は1-ブチン等のアセチレン系炭化水素が好ましい。これらの原料は、単独で用いても良いが、2種以上の混合ガスとして使用するようにしても良い。さらにこれらのガスをアルゴンやヘリウムの様な希ガスで希釈して用いる様にしても良い。また、ケイ素含有DLC膜を成膜する場合には、Si含有炭化水素系ガスを使用する。

#### 【 0 0 4 5 】

プラスチック容器の内表面に形成されるDLC膜とは、*i*カーボン膜又は水素化アモルファスカーボン膜(*a*-C:H)と呼ばれる膜のことであり、硬質炭素膜も含まれる。またDLC膜はアモルファス状の炭素膜であり、 $SP^3$ 結合も有する。このDLC膜を成膜する原料ガスとしては炭化水素系ガス、例えばアセチレンガスを用い、Si含有DLC膜を成膜する原料ガスとしてはSi含有炭化水素系ガスを用いる。このようなDLC膜をプラスチック容器の内表面に形成することにより、炭酸飲料や発泡飲料等の容器としてワンウェイ、リターナブルに使用可能な容器を得る。

#### 【 0 0 4 6 】

成膜チャンバー1内の空間は配管(図示せず)及び真空バルブを介して真空ポンプ(図示せず)に接続されている。この真空ポンプは排気ダクトに接続されている。複数の成膜チャンバーがあるため、一つの真空ポンプに排気系統を集約して排気を行なっても良く、或いは複数の真空ポンプで分担して排気を行なっても良い。

## 【0047】

高周波供給手段は、外部電極ごとに具設した固定整合器と、1以上の高周波電源と、高周波電源ごとに具設した自動整合器と、固定整合器まで自動整合器から受けた高周波を均等に供給する高周波分配手段とを備えるか、あるいは分配を行わずに、キャビティ毎に自動整合器を搭載する等により行なう。

## 【0048】

高周波電源は、プラスチック容器内で原料ガスをプラズマ化するためのエネルギーである高周波を発生させるものである。マッチングを素早く行ない、プラズマ着火に要する時間を短縮させるために、トランジスタ型高周波電源であり、且つ周波数可動式か或いは電子式でマッチングを行なう高周波電源であることが好ましい。高周波電源の周波数は、100kHz～1000MHzであるが、例えば、工業用周波数である13.56MHzのものを使用する。

## 【0049】

次に、プラスチック容器内表面にCVD膜を形成後、前記原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて圧縮エアーを噴射するとともに該圧縮エアーの噴射によって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及びCVD膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段により前記汚れを成膜チャンバー系外に排出させる機構について具体的に述べる。

## 【0050】

## ◎ 内部電極を兼ねた原料ガス導入管のクリーニング評価実験

[チャンバー内エアーブロー方式]

## ① 成膜プロセス条件

## a) 真空系

到達圧力:6.65 Pa

成膜圧力:26.6 Pa

※ 排気マニホールドでの真空度

## b) ガス供給系

ガス種:  $C_2H_2$  (アセチレン)

ガス流量: 50 sccm

ガス安定化時間: 1.0 sec

c) RF (高周波) 供給系

RF 出力: 400W

周波数: 13.56MHz

放電時間: 3.0 sec

【0051】

② クリーニング条件 (図1 及び図2 参照)

a) 圧縮エア噴射系 (エア供給系)

供給圧力: 0.3 MPa

供給流量: 170 L/M

b) 吸引排出系 (ダスト排出系)

排気流量: 180 L/M

c) 内部電極を兼ねた原料ガス導入管の昇降条件

シリンダ昇降スピード: UP 時約 1.1sec

DOWN 時約 0.5sec

ストローク長: 295mm

【0052】

③ ワーク (内部電極仕様)

a) BA管サイズ: 直径 6.35mm

b) 表面処理: Au合金メッキ

④ 測定項目

a) 内部電極拡大写真 (50倍): 4ヶ所 (底部, 胴部, ボトル口元部, 排気マニホールド部)

初期状態-1日目 (501回)-2日目 (2000回)-3日目 (4500回)-4日目 (7000回)

b) 内部電極表面抵抗値: 4ヶ所 (底部, 胴部, ボトル口元部, 排気マニホールド部)

初期状態-1日目 (501回)-2日目 (2000回)-3日目 (4500回)-4日目 (7000回)

※ 測定ポイント円周上にて膜の有無が有る為、参考寸法とする。

※ 測定ポイント A:底部(内部電極先端から10mm上部) 内部電極先端は,底  
電極から25mm上部

B:胴部(Aから60mm上部)

C:口元部(Bから100mm上部)

D:排気マニホールド部(Cから60mm上部)

c) 反射波:400W 3.0SEC成膜(1,100,.....,7000バッチ)

d) ボトルサンプリング

バリア性測定用サンプリング(1,500,.....,7000バッチ)

膜厚目視用サンプリング(1,100,.....,7000バッチ)

【 0 0 5 3 】

##### ⑤ 実験結果

a) 内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニ  
ホールド部)<500バッチ終了後>について:

図3は500バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図4は500バッチ終了後の  
内部電極低部拡大写真(50倍)A部、図5は500バッチ終了後の内部電極胴部拡大  
写真(50倍)B部、図6は500バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍  
)C部、図7は500バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍)D  
部をそれぞれ示す。

【 0 0 5 4 】

内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホ  
ールド部)<2000バッチ終了後>について:

図8は内部電極拡大写真(50倍)、図9は2000バッチ終了後の内部電極低  
部拡大写真(50倍)A部、図10は2000バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真  
(50倍)B部、図11は2000バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(5  
0倍)C部、図12は2000バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写  
真(50倍)D部をそれぞれ示す。

【 0 0 5 5 】

内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホ  
ールド部)<4500バッチ終了後>について:

図 1 3 は 4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図 1 4 は 4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部、図 1 5 は内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部、図 1 6 は 4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部、(内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍) D 部は画像データ破損の為、図面の添付なし)をそれぞれ示す。

## 【 0 0 5 6 】

内部電極拡大写真(50倍)：4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)＜7 0 0 0 バッチ終了後＞について：

図 1 7 は 7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図 1 8 は 7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部、図 1 9 は 7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部、図 2 0 は 7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部、図 2 1 は 7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍) D 部をそれぞれ示す。

## 【 0 0 5 7 】

b) 内部電極表面抵抗値：4ヶ所(底部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)

【表 1】表面抵抗値

測定日(バッチ)	底部(Ω)	胴部(Ω)	口元部(Ω)	排気マニホールド(Ω)
1日目(1バッチ)	0～0.2	0～0.2	0～0.2	0～0.2
2日目(501バッチ)	0～0.2	0～0.5	4.5M	∞
3日目(4500バッチ)	0～0.2	0～0.1	∞	∞
4日目(7000バッチ)	0～0.4	0.5～1.2	∞	∞

## 【 0 0 5 8 】

c) 反射波：400W 3.0sec成膜(1,100,.....,7000バッチ)



【表2】 反射波

パッチ 数	反射波 (w)	パッチ 数	反射波 (w)	パッチ 数	反射波 (w)	パッチ 数	反射波 (w)
1	4	2200	5	4400	5	6600	5
100	5	2300	5	4500	5	6700	5
200	5	2400	5	4600	4	6800	5
300	5	2500	5	4700	5	6900	4
400	5	2600	4	4800	4	7000	4
500	5	2700	5	4900	5		
600	4	2800	5	5000	5		
700	5	2900	5	5100	5		
800	4	3000	5	5200	6		
900	4	3100	5	5300	6		
1000	4	3200	5	5400	6		
1100	5	3300	5	5500	7		
1200	4	3400	5	5600	5		
1300	5	3500	5	5700	6		
1400	5	3600	5	5800	5		
1500	5	3700	5	5900	5		
1600	5	3800	4	6000	4		
1700	5	3900	4	6100	5		
1800	5	4000	5	6200	7		
1900	5	4100	4	6300	4		
2000	5	4200	5	6400	5		
2100	5	4300	5	6500	4		

【0059】

## d) ボトルサンプリング

膜厚目視用サンプリング(1,100,.....,7000パッチ)

目視にて、膜厚のバラツキは感じられない。

【0060】

## ⑥ まとめ

## a) 内部電極表面状態(拡大写真参照)

- ・ 500パッチ目以降、膜の付着状態は7000パッチ終了まで大きな変化は見られなかった。
- ・ 排気マニホールド部、口元部に膜が集中して付着。
- ・ 底部、胴部では膜の密度は薄い。
- ・ 排気マニホールド部膜の密着度は弱くはがれやすい。

【0061】

## b) 内部電極表面抵抗値

- ・ 排気マニホールド部、口元部では放電回数が少ないうちから表面が絶縁化されている。
- ・ 底部、胴部では初期状態から7000バッチ終了まで大きな変化は見られなかった。

【0062】

## c) 反射波・マッチングポイント(表2参照 詳細データ 添付資料参照)

- ・ 反射波は初期から7000バッチ終了まで4～7Wに安定。
- ・ マッチングポイントにおいても初期から7000バッチまで安定
- ・ 放電状態も全体を通して安定(覗き窓から目視で確認)

結論として、7000バッチ目までは常に安定放電および安定成膜が出来た。

【0063】

次に、本発明の他の実施例である内部電極クリーニング評価実験について説明する。

## ◎ 内部電極を兼ねた原料ガス導入管のクリーニング評価実験

[チャンバー外超音波エアブロー方式]

図22(a)～(b)に示すように成膜終了時(a参照)からクリーニングの開始が行なわれる(b参照)。超音波ユニットが前進して内部電極に付着形成された汚れに対して超音波エアーをブローする。内部電極が上昇し超音波エアブローにより内部電極の最下部位置まで清掃する(c参照)。この清掃は内部電極が上昇する間に行なわれる。内部電極が最上段位置から降下時に超音波ユニットは内部電極から後退する(d参照)。最後に内部電極が降下してプラスチック容器内に収納され、成膜チャンバーは密封状態となる(e参照)。

## ① 成膜プロセス条件

## a) 真空系

到達圧力:6.65 Pa

成膜圧力:26.6 Pa

※排気マニホールドでの真空度

## b) ガス供給系

ガス種:  $C_2H_2$  (アセチレン)

ガス流量: 50 sccm

ガス安定化時間: 1.0 sec

c) R F (高周波) 供給系

R F 出力: 400 W

放電時間: 3.0 sec

【 0 0 6 4 】

② クリーニング条件(図 2 2 (a)～(e) 参照)

a) 超音波エアブロー系(エア供給系)

供給圧力: 0.3 M P a

供給流量: 160 L / M

b) 吸引排出系(ダスト排出系)

排気流量: 180 L / M

c) 超音波の周波数:

周波数: 20 KHz～4 Mhz 本例では 100 KHz で行なった。

d) 内部電極を兼ねた原料ガス導入管の昇降条件

シリンダ昇降スピード: U P 時約 0.7 sec、D O W N 時約 0.9 sec

ストローク長: 295 m m

【 0 0 6 5 】

③ ワーク(内部電極仕様)

a) B A 管サイズ: 直径 6.35 m m

b) 表面処理: A u 合金メッキ

④ 測定項目

a) 内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(底部, 胴部, ボトル口元部, 排気マニホールド部)

初期状態-1日目(501回)-2日目(2000回)-3日目(4500回)-4日目(7000回)

b) 内部電極表面抵抗値: 4ヶ所(底部, 胴部, ボトル口元部, 排気マニホールド部)

初期状態-1日目(501回)-2日目(2000回)-3日目(4500回)-4日目(7000回)

※ 測定ポイント円周上にて膜の有無が有る為、参考寸法とする。

※ 測定ポイント A:底部(内部電極先端から10mm上部) 内部電極先端は、  
底電極から25mm上部

B:胴部(Aから60mm上部)

C:口元部(Bから100mm上部)

D:排気マニホールド部(Cから60mm上部)

c) 反射波:400W 3.0sec成膜(1,100,.....,7000バッチ)

d) ボトルサンプリング

バリア性測定用サンプリング(1,500,.....,7000バッチ)

膜厚目視用サンプリング(1,100,.....,7000バッチ)

【0066】

#### ⑤実験結果

a) 内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)<500バッチ終了後>について:

図23は500バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。なお、A、B、C及びD各部の拡大写真は添付せず。

【0067】

内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)<2000バッチ終了後>について:

図24は2000バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図25は2000バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部、図26は2000バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部、図27は内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部、図28は2000バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍)D部をそれぞれ示す。

【0068】

内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)<4500バッチ終了後>について:

図29は4500バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図30は4500バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部、図31は4500バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部、図32は4500バッチ終了後の内部電

極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部、図33は4500バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍)D部をそれぞれ示す。

## 【0069】

内部電極拡大写真(50倍)：4ヶ所(底部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)＜7000バッチ終了後＞について：

図34は7000バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図35は7000バッチ終了後の内部電極底部拡大写真(50倍)A部、図36は7000バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部、図37は7000バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部、図38は7000バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍)D部をそれぞれ示す。

## 【0070】

b) 内部電極表面抵抗値：4ヶ所(底部、胴部、ボトル口元部、排気マニホールド部)

【表3】表面抵抗値

測定日(バッチ)	底部(Ω)	胴部(Ω)	口元部(Ω)	排気マニホールド(Ω)
1日目(1バッチ)	—	—	—	—
2日目(501バッチ)	0.1	10~15	2.3~2.5	∞
3日目(4500バッチ)	0.3~0.4	8.1~9.0	66k	∞
4日目(7000バッチ)	1.4	7.8	4.0M	∞

## 【0071】

c) 反射波：400W 3.0sec成膜(1,100, . . . . . ,7000バッチ)

【表 4】 反射波

バッチ数	反射波 (W)		反射波 (W)	バッチ数	反射波 (W)	バッチ数	反射波 (W)
1	5	2200	5	4400	5	6600	4
100	5	2300	5	4500	5	6700	5
200	5	2400	5	4600	5	6800	5
300	5	2500	5	4700	6	6900	5
400	5	2600	4	4800	5	7000	5
500	4	2700	5	4900	5		
600	4	2800	5	5000	6		
700	4	2900	5	5100	6		
800	4	3000	5	5200	5		
900	5	3100	5	5300	5		
1000	4	3200	5	5400	5		
1100	5	3300	5	5500	6		
1200	5	3400	5	5600	5		
1300	5	3500	5	5700	4		
1400	5	3600	5	5800	5		
1500	5	3700	5	5900	4		
1600	5	3800	5	6000	5		
1700	5	3900	5	6100	5		
1800	4	4000	5	6200	5		
1900	5	4100	6	6300	5		
2000	5	4200	5	6400	5		
2100	4	4300	5	6500	5		

【0072】

## d) ボトルサンプリング

膜厚目視用サンプリング(1,100,.....,7000バッチ)

目視にて、膜厚のバラツキは感じられない。

【0073】

## ⑥ まとめ

## a) 内部電極表面状態(拡大写真参照)

- ・ 電極の底部、口元部、排気マニホールド部では超音波エアーが届いていないため膜の付着が明らかに多い。
- ・ 超音波エアーが近距離(5mm)で当たっている部分では、「吹き付け面」「吹き付け裏面」での膜の付着量に大きな差は見られなかった。

## b) 内部電極表面抵抗値

- ・ 底部、胴部では抵抗値に大きな変化は見られなかった。

- ・ 口元部、排気マニホールド部では放電を重ねる度に絶縁化が進んでいる

※ 超音波エアが全く当たっていない為、顕著に悪化が早い。

c) 反射波・マッチングポイント(表4参照 詳細データ 添付図面参照)

- ・ 反射波は初期から7000バッチ終了まで4~6Wに安定
- ・ 約4000バッチ以降、放電が不安定になることが確認された。(放電光が若干ちらつく程度)その際、反射波も9→25→6→5のように大きくふらつく。
- ・ マッチングポイントは初期から7000バッチ終了まで安定。

【0074】

比較例1

内部電極をクリーニングしない場合の放電状況・電極の状態を確認し、電極クリーニングの効果を検証した。

① 成膜プロセス条件

【表5】

a) 真空系	b) ガス供給系	c) RF供給系
到達圧力:6.65Pa 成膜圧力:26.6Pa ※排気マニホールドでの真空度	ガス種:C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (アセチレン) ガス流量:50sccm ガス安定化時間:1.0 sec	RF出力:400W 周波数:13.56MHz 放電時間:3.0 sec

【0075】

② ワーク(内部電極仕様)(図39参照)

- a) B A管サイズ:直径6.35mm
- b) 表面処理: Au合金メッキ

③ 測定項目

- a) 内部電極拡大写真(50倍):4ヶ所(底部,胴部,ボトル口元部,排気マニホールド部)  
500バッチー600バッチ(放電不可状態)
- b) 内部電極表面抵抗値:4ヶ所(底部、胴部、口元部、排気マニホールド部)  
500バッチー600バッチ(放電不可状態)

※ 測定ポイント円周上にて膜の有無が有る為、参考寸法とする

※ 測定ポイント A:底部(内部電極先端から10mm上部)内部電極先端  
は、底電極から25mm上部

B:胴部(Aから60mm上部)

C:口元部(Bから100mm上部)

D:排気マニホール部 (Cから60mm上部)

c) 反射波:400W 3.0 sec成膜(1,50,100,...,600バッチ)

d) ボトルサンプリング

バリア性測定用サンプリング(1,500バッチ)

膜厚目視用サンプリング(1,100,...,500バッチ)

【0076】

#### ④ 実験結果

a) 内部電極拡大写真(50倍): 4ヶ所(低部、胴部、ボトル口元部、排気マニホール部)〈ノンクリーニング500バッチ終了後〉について:

図40は比較例を示すノンクリーニング500バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図41は比較例を示すノンクリーニング500バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部、図42は比較例を示すノンクリーニング500バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部、図43は比較例を示すノンクリーニング500バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部、図44は比較例を示すノンクリーニング500バッチ終了後の内部電極排気マニホール部拡大写真(50倍)D部をそれぞれ示す。

【0077】

〈ノンクリーニング600バッチ終了後〉について:

図45は比較例を示すノンクリーニング600バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)、図46は比較例を示すノンクリーニング600バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部、図47は比較例を示すノンクリーニング600バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部、図48は比較例を示すノンクリーニング600バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部、図49は比較例を示すノンクリーニング600バッチ終了後の内部電極排気マニホール



D部拡大写真(50倍)D部をそれぞれ示す。

【0078】

b) 内部電極表面抵抗値:4ヶ所(底部,胴部,ボトル口元部,排気マニホールド部)

【表6】 表面抵抗値

(バッチ)	底部(Ω)	胴部(Ω)	口元部(Ω)	排気マニホールド(Ω)
500	0.03	0.05	9.7M	7.47M
600	∞	∞	∞	∞

【0079】

c) 反射波:400W 3.0 sec成膜(1,100,...,600バッチ)

【表7】

	反射波(W)	到達真空度(Pa)	成膜圧力(Pa)	TUNE LOAD	備考
1	5	7.51	11.09	7.0	反射波は4~8 に安定
				6.2	
50	5	5.31	8.27	7.0	
				6.3	瞬間的に20~ 40の反射波が 見られる
100	7	9.08	10.51	7.0	
				6.2	
150	5	7.65	9.51	7.0	
				6.1	
200	3	9.03	10.95	7.0	反射波の乱れ が大きくなる (全体の8割程 度)
				6.1	
250	5	9.11	9.44	7.0	
				6.3	
300	7	9.22	11.23	7.0	
				6.2	反射波の乱れ が大きくなる (全体の8割程 度)
350	7	9.31	10.17	7.0	
				6.4	
400	7	9.34	10.63	7.0	
				6.4	
450	7	8.13	9.64	7.0	放電不可
				6.4	
500	7	10.36	10.68	7.0	
				6.4	
550	6	6.34	10.85	7.0	
				6.2	放電不可
600	91~106	6.96	8.99	7.0	
				9.1	

【0080】

d) ボトルサンプリング

- ・ バリア性測定用サンプリング(1,500バッチ)
- ・ 膜厚目視用サンプリング(1,100,...,500バッチ)

目視にて、膜厚のバラツキは感じられない。

【0081】

⑤ まとめ

## a) 内部電極表面状態(拡大写真参照)

- ・ 500バッチ終了時点で多くの膜が付着
- ・ 排気マニホールド部、口元部に膜が集中して付着。

## b) 内部電極表面抵抗値

- ・ 500バッチ終了時点でC部(口元部)、D部(マニホールド部)の電気抵抗が大きい値を示していた。
- ・ 放電不可の600バッチの電極ではA～Dのすべての個所で絶縁化されていた。

## c) 反射波・マッチングポイント(表7参照)

- ・ 50バッチ程度までは安定した反射波を示していた(4～6W)
- ・ 100バッチ以降、反射波の乱れが確認されるようになる。
- ・ 300バッチ以降、反射波が乱れる割合が大きくなる(約8割程度)
- ・ 約600バッチ成膜した時点で放電不可となる。電極を新品に交換し放電すると安定した放電が起きるので電極に付着した膜が放電を妨げる原因であると推測できる。

本実験の結果及び(超音波)エアークリーニングの結果より電極クリーニングの優位性が確認できた。

【0082】

## 【発明の効果】

本発明は上記の説明から判るように、原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに対して非接触状態で圧縮エアーを噴射させることにより導入管表面の炭素粉等が迅速、かつ容易に除去でき、圧縮エアーの圧力で管壁に適度な振動が加わり、導入管の外表面に付着した炭素粉等をも効果的に除去できる。そして、この除去した汚れは吸引排出手段により外部に排出することとしているので、成膜チャンバー及びプラスチック容器側に前記原料ガス導入管表面から剥離した汚れが移行することがない。

【0083】

また本発明は、成膜チャンバーをサークル状に複数配設したターンテーブルを一回転させる間に製造サイクルを行なう量産機であるロータリー型プラズマCV

D成膜装置に使用する原料ガス導入管に対しても、同様に原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れをターンテーブルが一回転する間に簡単に除去することが出来、成膜作業の連続稼動が可能である。さらに汚れを短時間にしかも容易に除去して、分解・点検の間隔を延ばし、製造稼動効率を向上させることができる。

【0084】

本発明は、内部電極を兼ねた原料ガス導入管に使用する基体素材として表面を研磨したSUS304とし、またその表面処理である硬質金合金メッキの材質を99.7Au-0.3Co、99.8Au-0.2Ni等の酸性硬質金メッキと限定することで、電極汚れと内部電極表面との反応を起こさず、電極汚れをさらに容易に払拭除去可能とすることができる。

【0085】

本発明は、CVD成膜装置の稼動時において、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを除去する最適のタイミング及びその除去方法を提案でき、CVD成膜装置の生産稼働率を低下させずに連続運転を可能とするCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃方法及び装置である。

【0086】

本発明の清掃方法及びその装置は、通常のカVD成膜装置或いはロータリー型CVD成膜装置にかかわらず、成膜チャンバーから原料ガス導入管を抜き出しする動作を行ない、この動作を利用して原料ガス導入管に付着形成された汚れを払拭する汚れを清掃することができる。

【0087】

また、本発明は超音波エアブローにより原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分を効率良く短時間に除去でき、除去した汚れが吸引排出手段により外部に排出でき、成膜チャンバー及びプラスチック容器側に前記汚れが移行することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置の一形態を示す模式図である。

【図 2】本発明に係る C V D 成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置の一形態を示す模式図で、(a)は供給系と排出系の関係を示す縦断面図、(b)は圧縮エア－供給側の横断面図、(c)は炭素粉等の排出側の横断面図である。内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 3】本発明の一実施例を示すチャンバー内圧縮エア－ブロー方式による 500 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 4】500 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部を示す。

【図 5】500 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部を示す。

【図 6】500 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部を示す。

【図 7】500 バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍) D 部を示す。

【図 8】2000 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 9】2000 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部を示す。

【図 1 0】2000 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部を示す。

【図 1 1】2000 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部を示す。

【図 1 2】2000 バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍) D 部を示す。

【図 1 3】4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 1 4】4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部を示す。

【図 1 5】4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部を示す。

【図 1 6】4 5 0 0 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部を示す。

【図 1 7】7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 1 8】7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部を示す。

【図 1 9】7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部を示す。

【図 2 0】7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極のボトル口元部拡大写真(50倍) C 部を示す。

【図 2 1】7 0 0 0 バッチ終了後の内部電極の排気マニホールド部拡大写真(50

倍)D部を示す。

【図22】本発明に係るCVD成膜装置に使用する原料ガス導入管の清掃装置の他の形態であるチャンバー外超音波エアブロー方式を示す模式図を示し、(a)～(e)に動作状態を示す。

【図23】本発明の他の実施例を示すチャンバー外超音波エアブロー方式による500バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図24】2000バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図25】2000バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部を示す。

【図26】2000バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部を示す。

【図27】2000バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部を示す。

【図28】2000バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍)D部を示す。

【図29】4500バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図30】4500バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部を示す。

【図31】4500バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部を示す。

【図32】4500バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍)C部を示す。

【図33】4500バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍)D部を示す。

【図34】7000バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図35】7000バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍)A部を示す。

【図36】7000バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍)B部を示す。

【図37】7000バッチ終了後の内部電極のボトル口元部拡大写真(50倍)C部を示す。

【図38】7000バッチ終了後の内部電極の排気マニホールド部拡大写真(50倍)D部を示す。

【図39】比較例を示す実験機概略図で、内部電極ノンクリーニング実験を示す説明図である。

【図 4 0】 比較例を示す 5 0 0 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 4 1】 比較例を示す 5 0 0 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部を示す。

【図 4 2】 比較例を示す 5 0 0 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部を示す。

【図 4 3】 比較例を示す 5 0 0 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部を示す。

【図 4 4】 比較例を示す 5 0 0 バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍) D 部を示す。

【図 4 5】 比較例を示す 6 0 0 バッチ終了後の内部電極拡大写真(50倍)を示す。

【図 4 6】 比較例を示す 6 0 0 バッチ終了後の内部電極低部拡大写真(50倍) A 部を示す。

【図 4 7】 比較例を示す 6 0 0 バッチ終了後の内部電極胴部拡大写真(50倍) B 部を示す。

【図 4 8】 比較例を示す 6 0 0 バッチ終了後の内部電極ボトル口元部拡大写真(50倍) C 部を示す。

【図 4 9】 比較例を示す 6 0 0 バッチ終了後の内部電極排気マニホールド部拡大写真(50倍) D 部を示す。

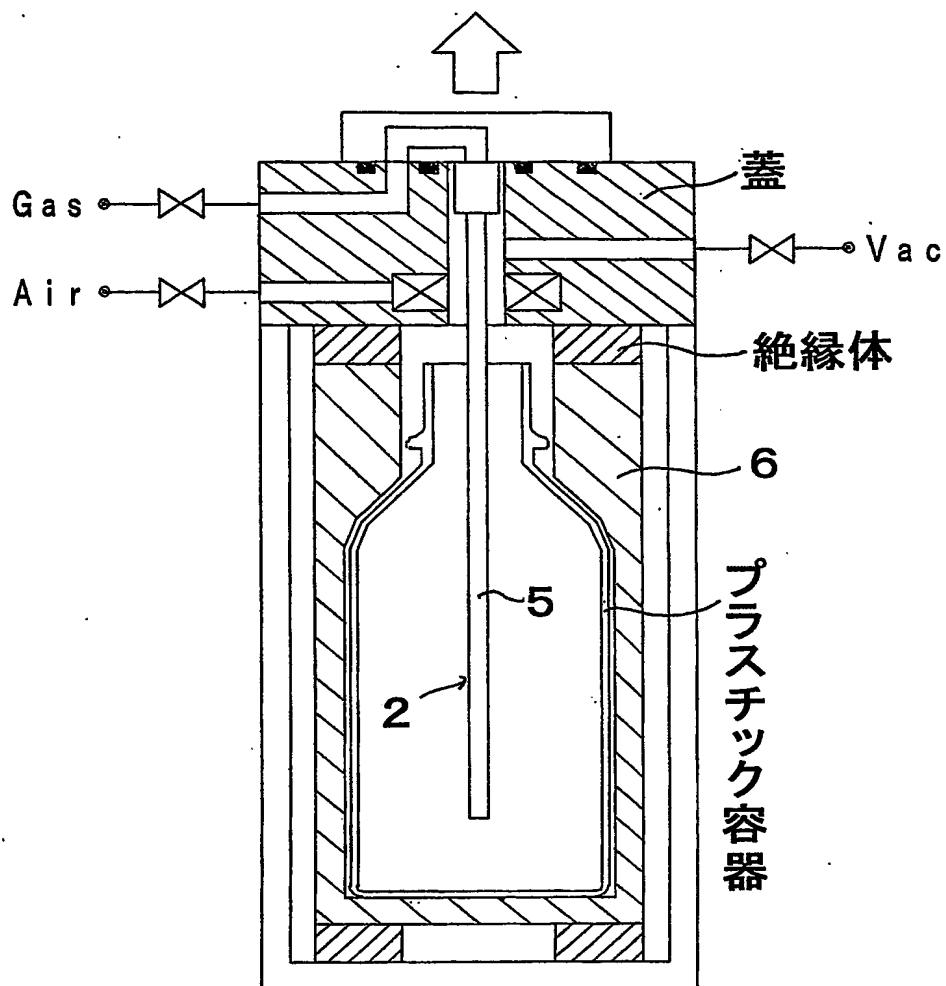
【符号の説明】

- 1 成膜チャンバー
- 2 原料ガス導入管
- 3 圧縮エア－噴射手段
- 4 吸引排出手段
- 5 内部電極
- 6 外部電極
- 7 超音波エア－発信器

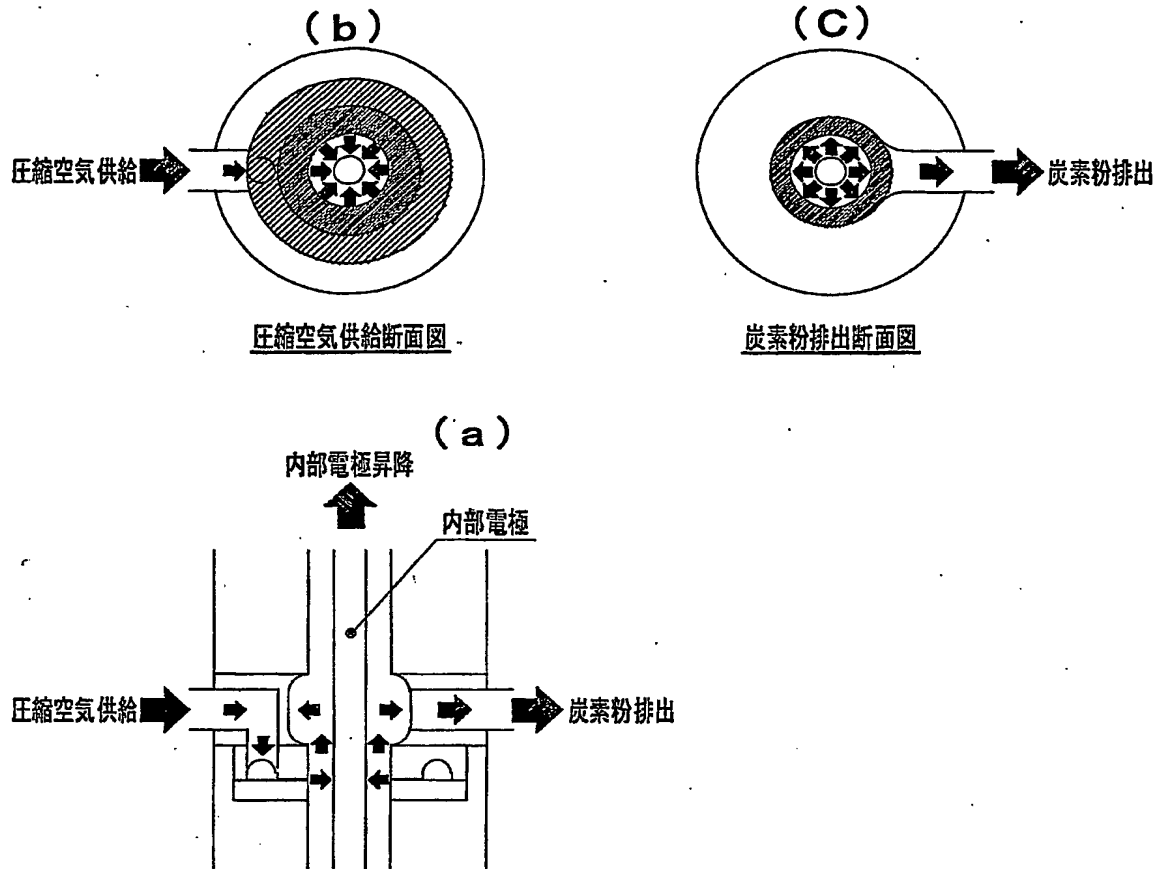
【書類名】

図面

【図1】

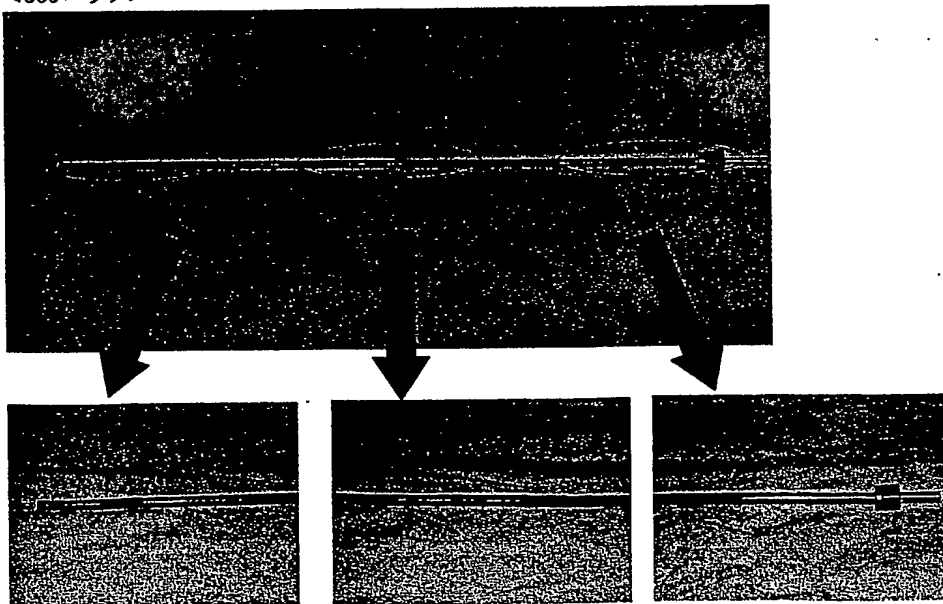


【図 2】



【図 3】

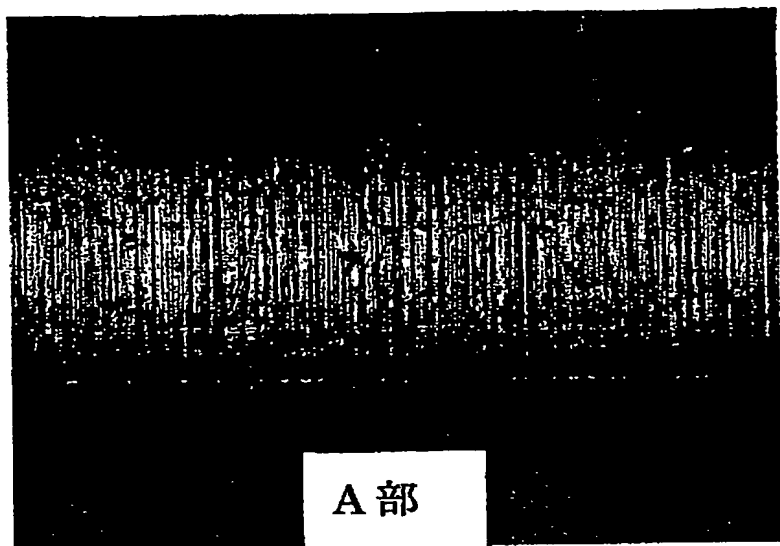
<500 パッチ>



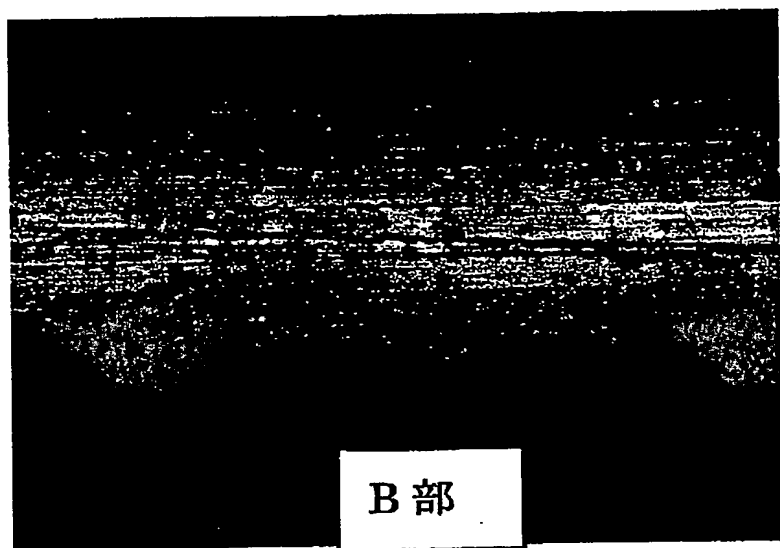


【図4】

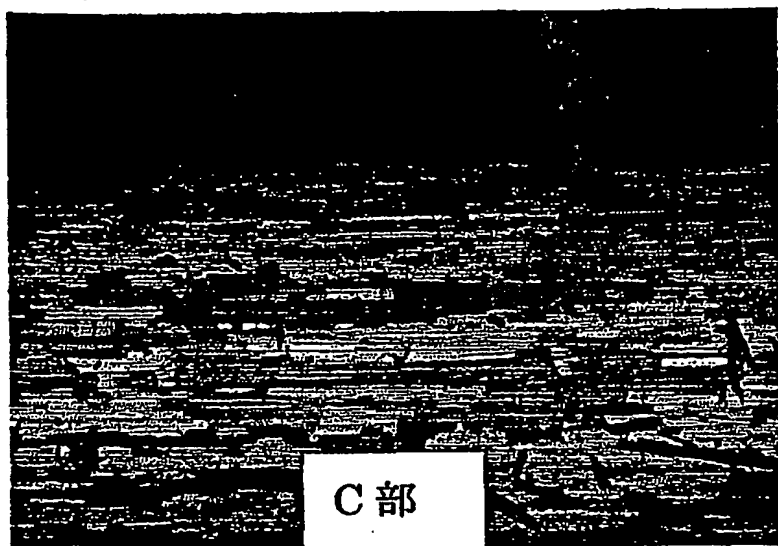
拡大写真 (50 倍)



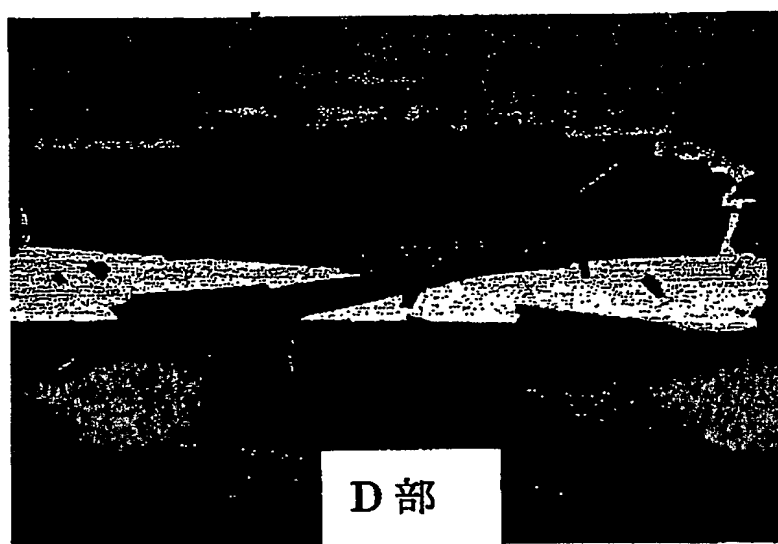
【図5】



【図6】

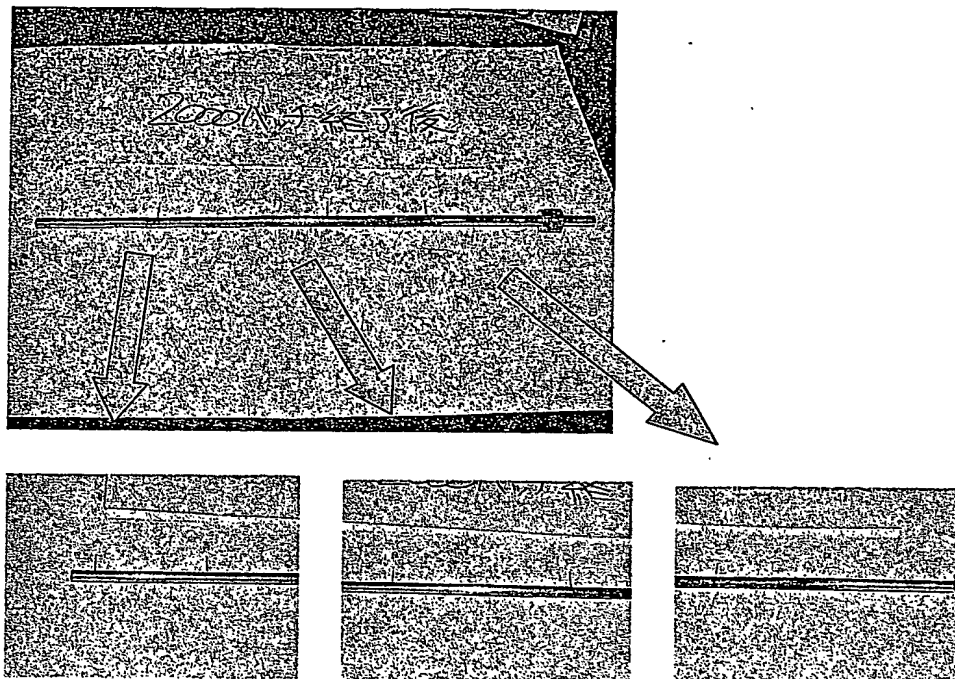


【図7】



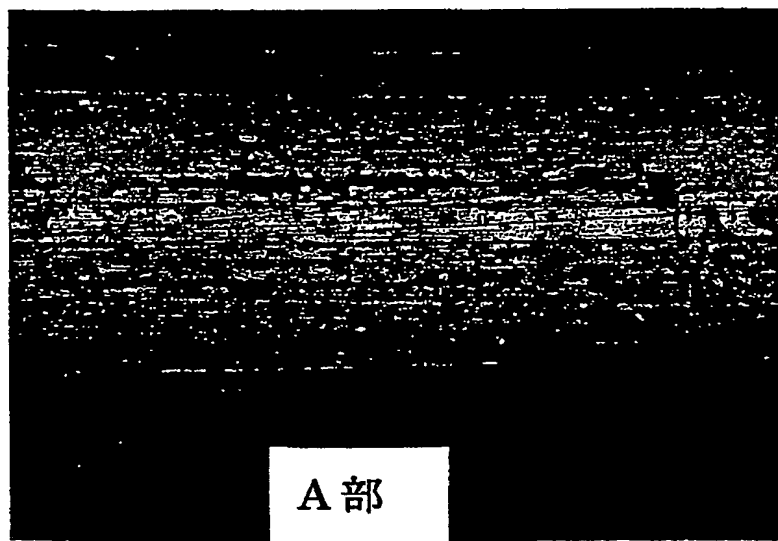
【図 8】

<2000 バッチ>

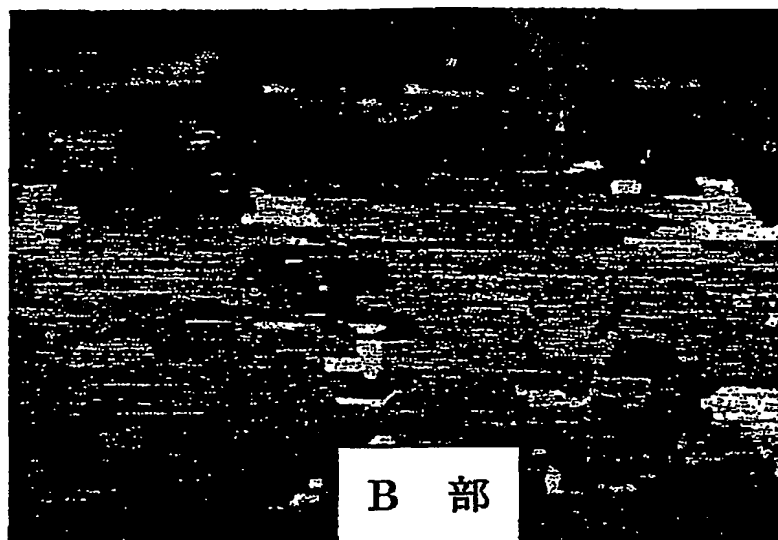


【図9】

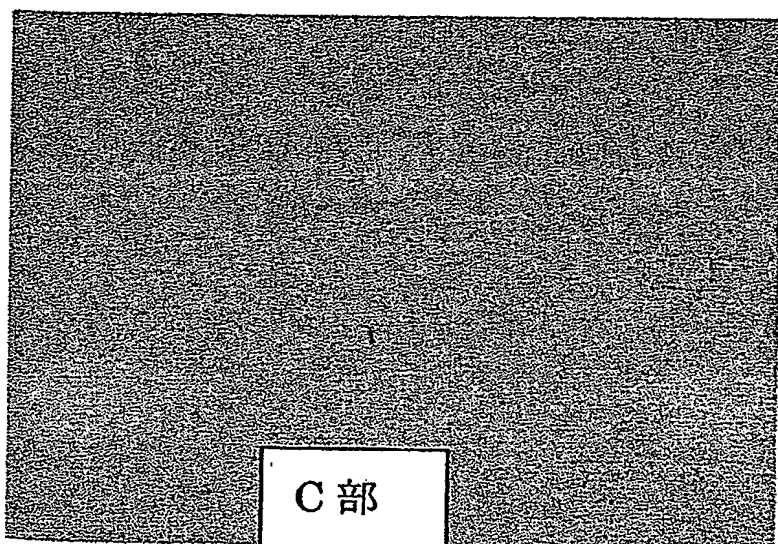
拡大写真 (50 倍)



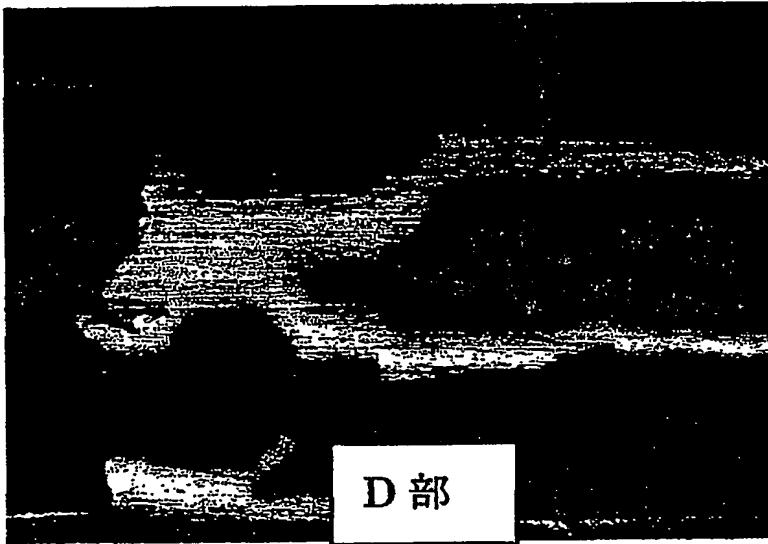
【図 10】



【図 11】

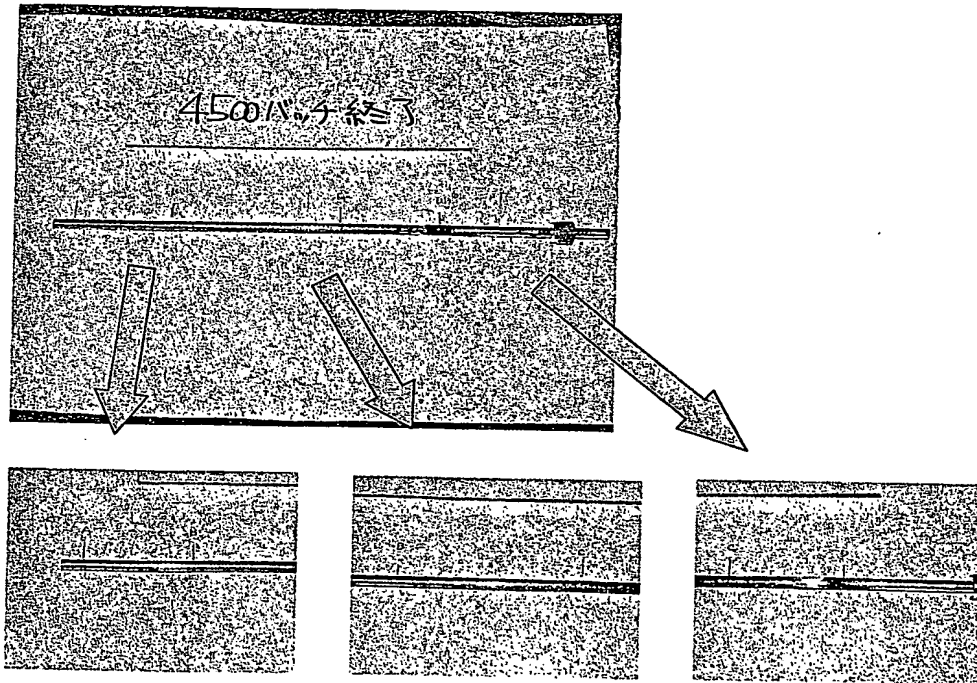


【図12】



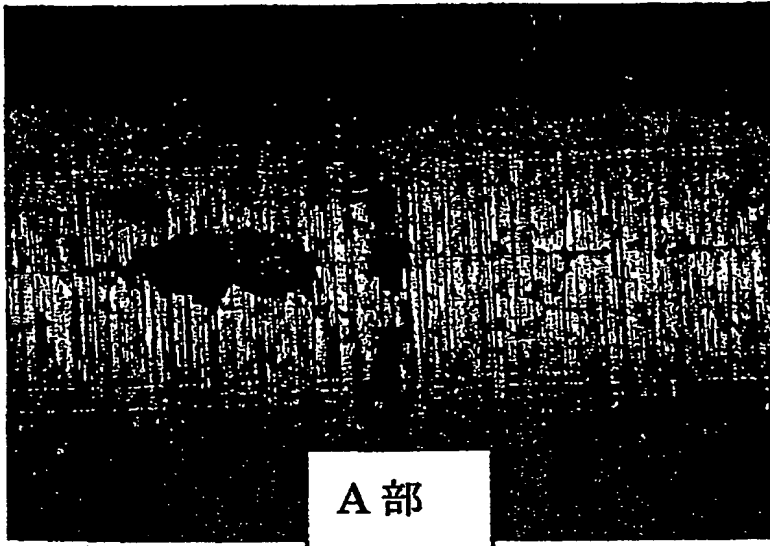
【図13】

<4500 パッチ>

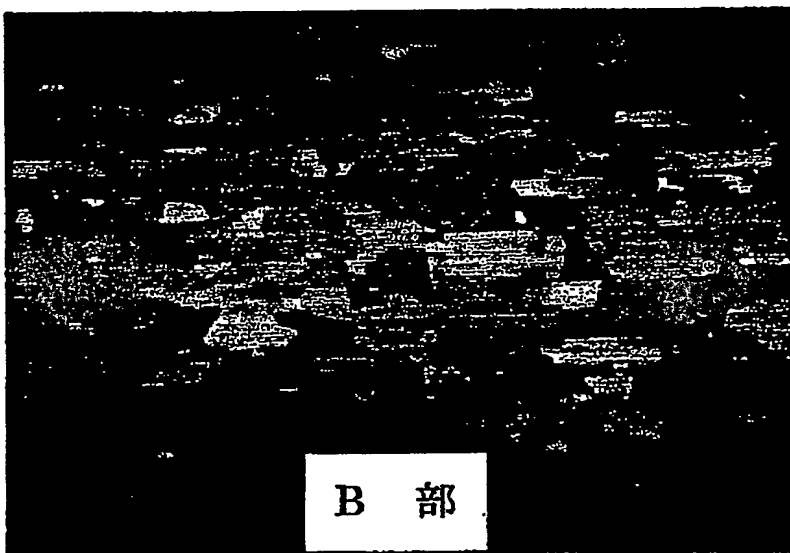


【図14】

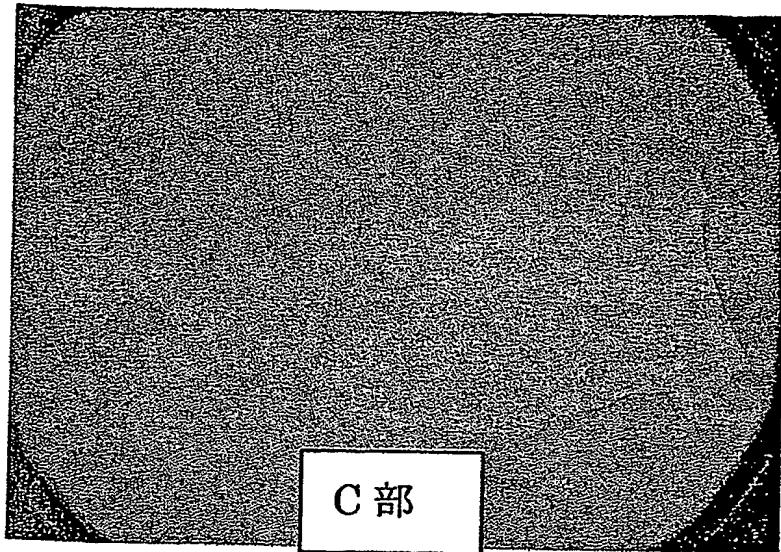
拡大写真 (50 倍)



【図15】

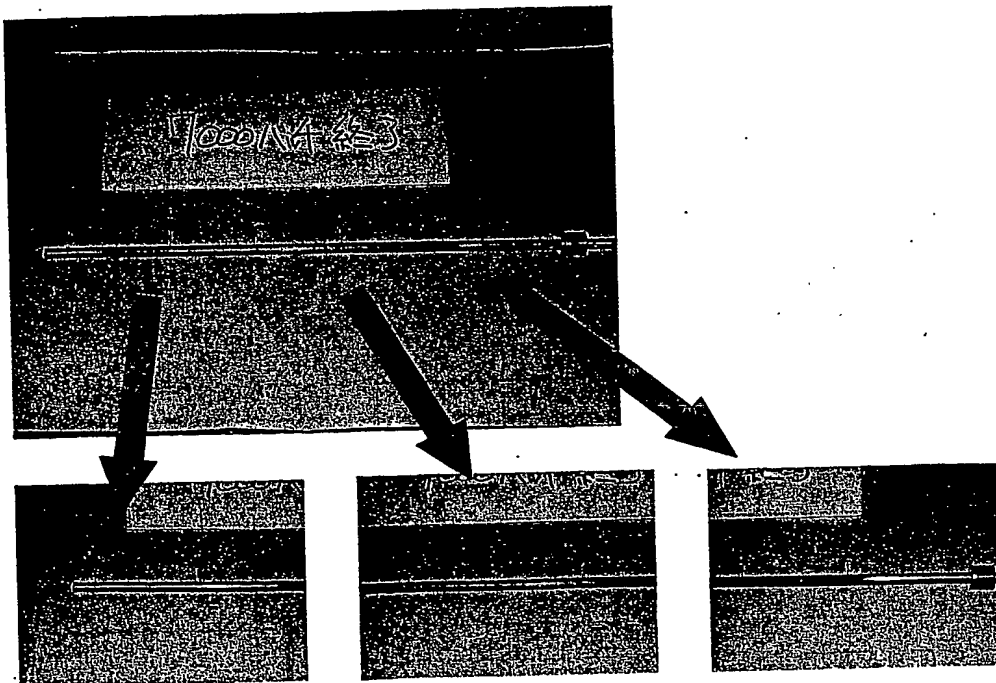


【図16】



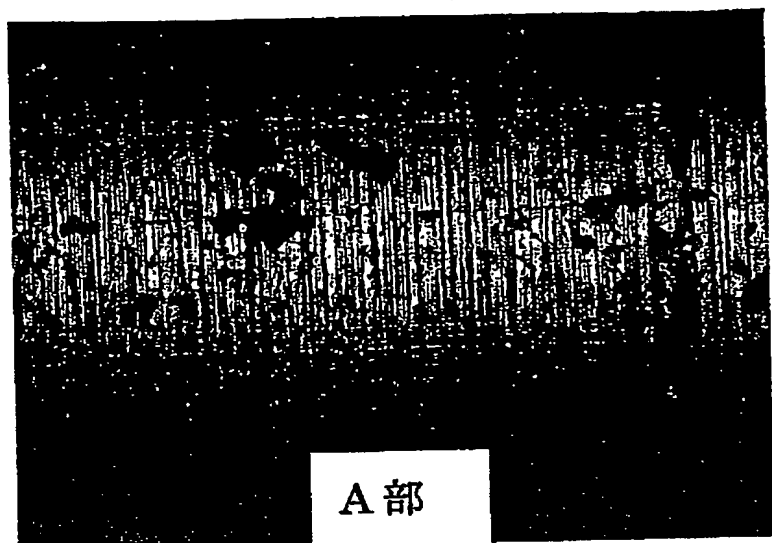
【図17】

<7000 パッチ>

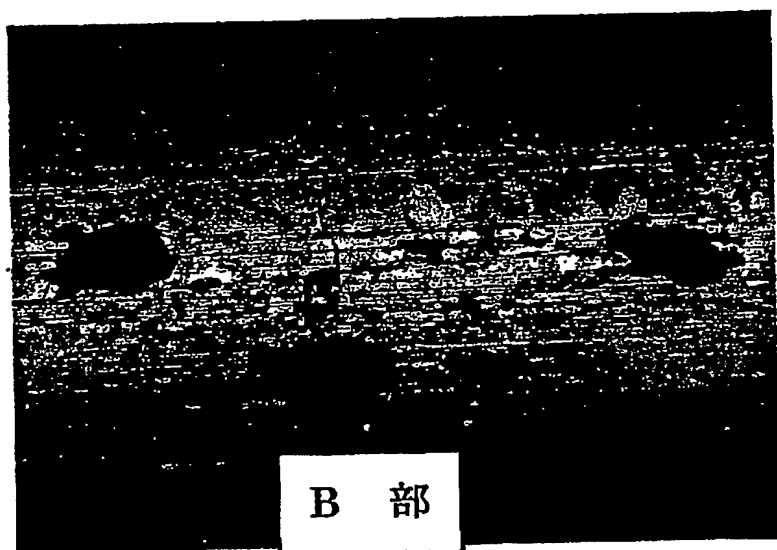


【図18】

拡大写真 (50倍)

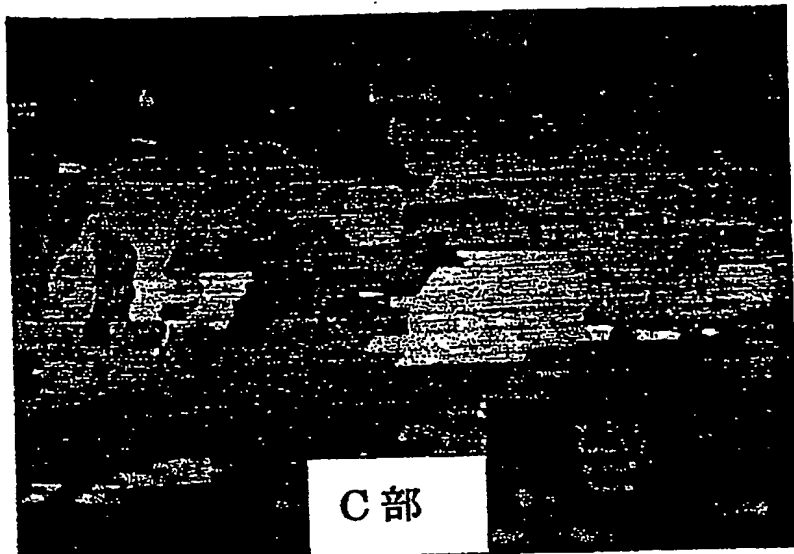


【図19】

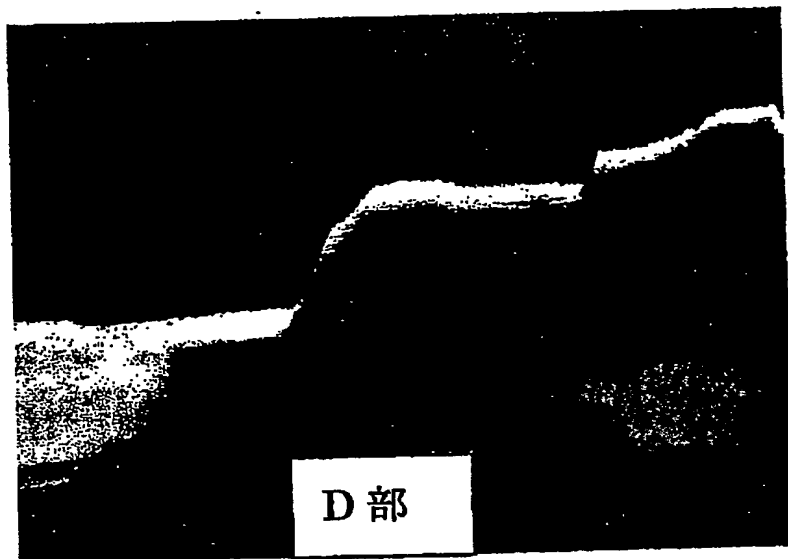




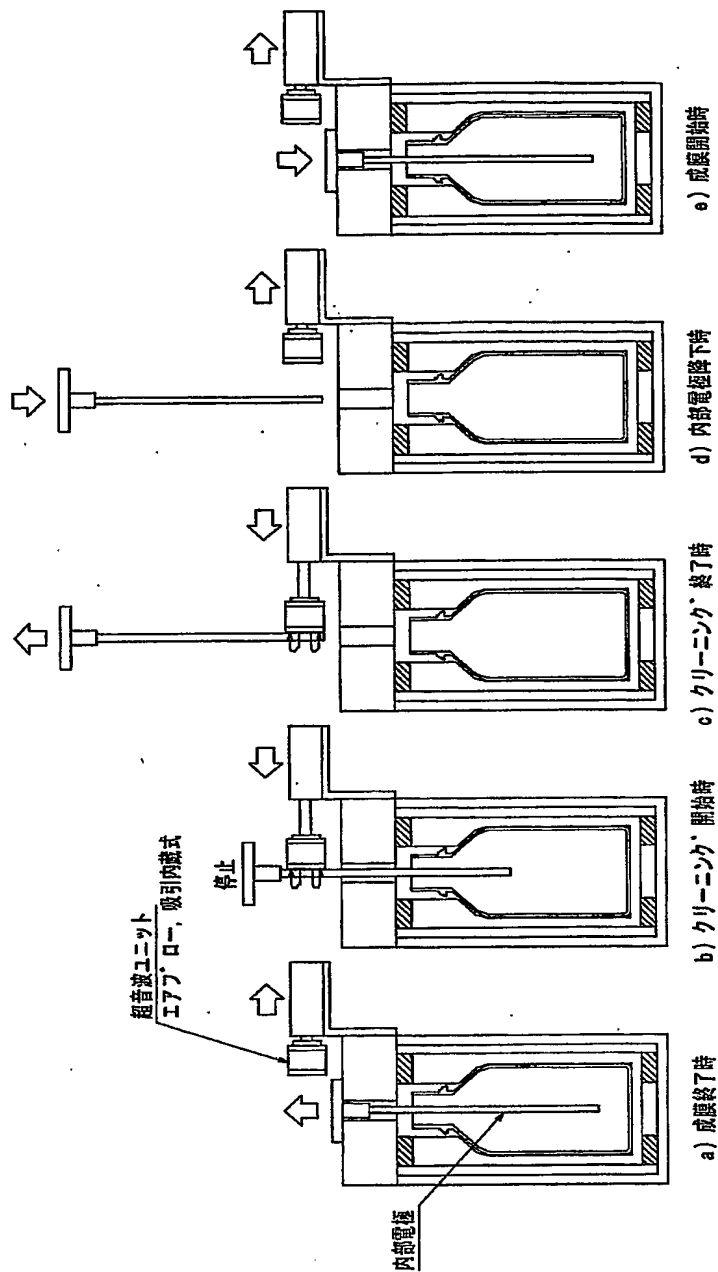
【図20】



【図21】

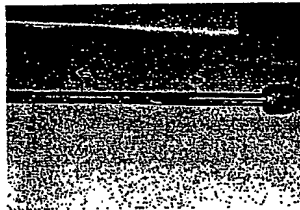
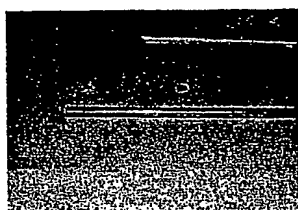
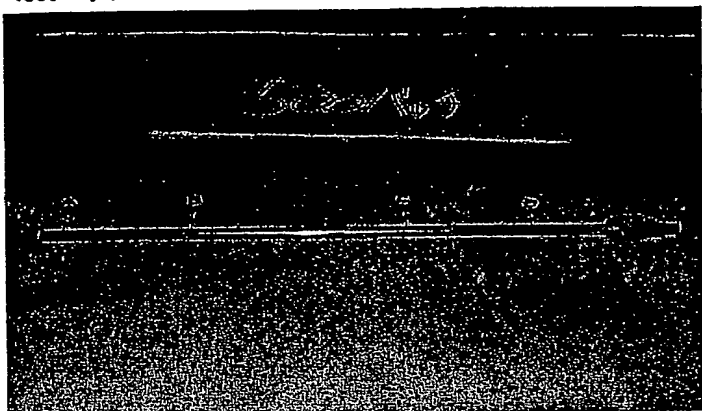


【図 22】



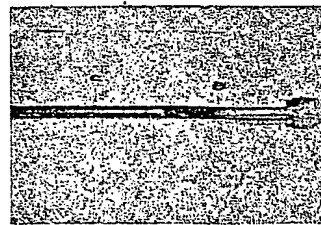
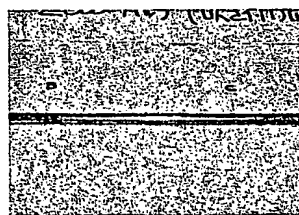
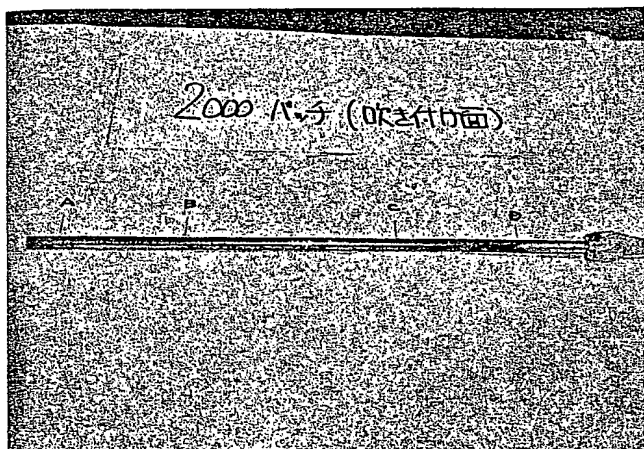
【図 2 3】

<500 パッチ>



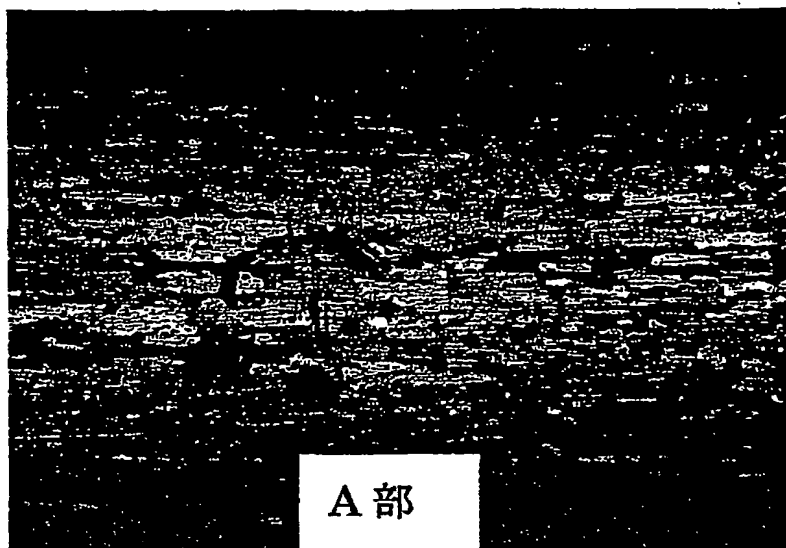
【図 2 4】

<2000 パッチ>

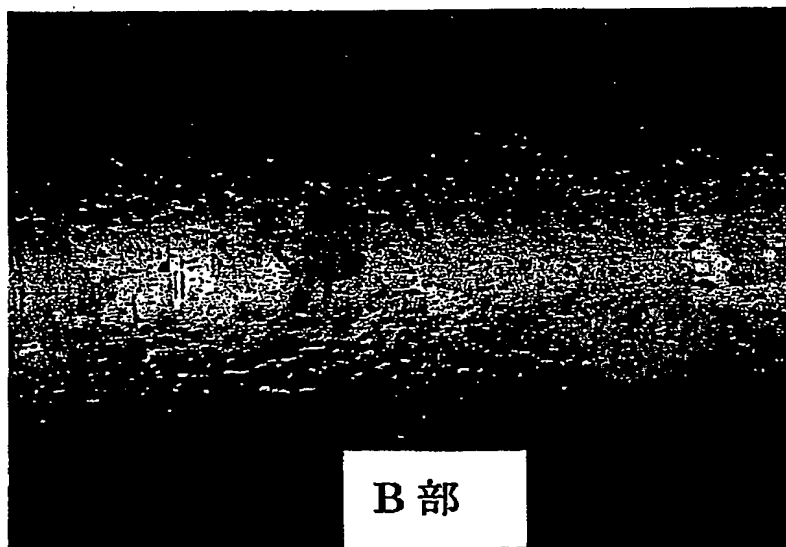


【図25】

拡大写真(50倍)



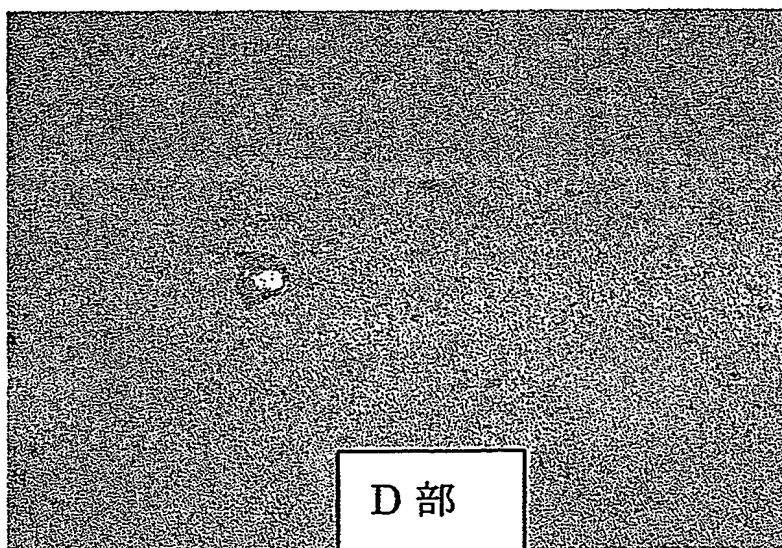
【図26】



【図27】

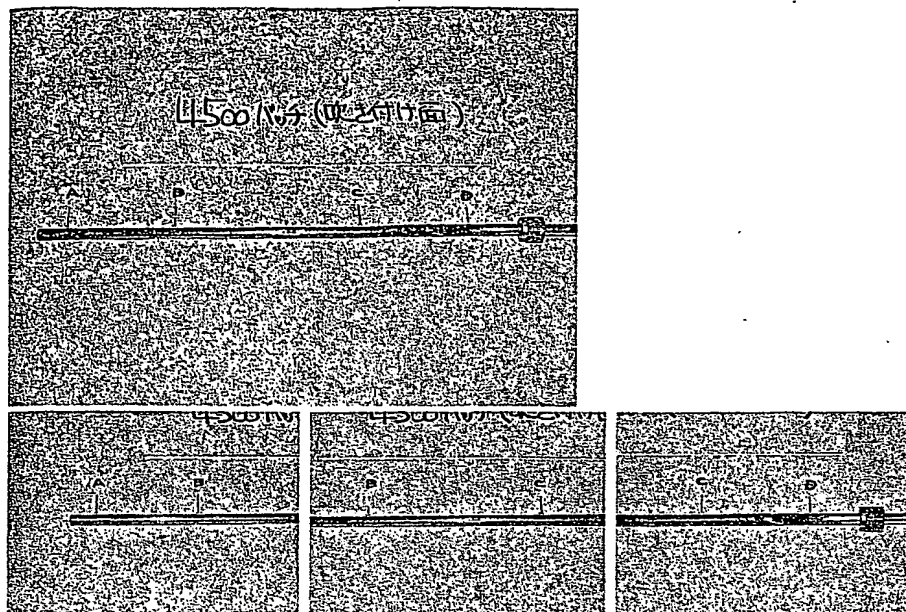


【図28】



【図29】

<4500 パッチ>

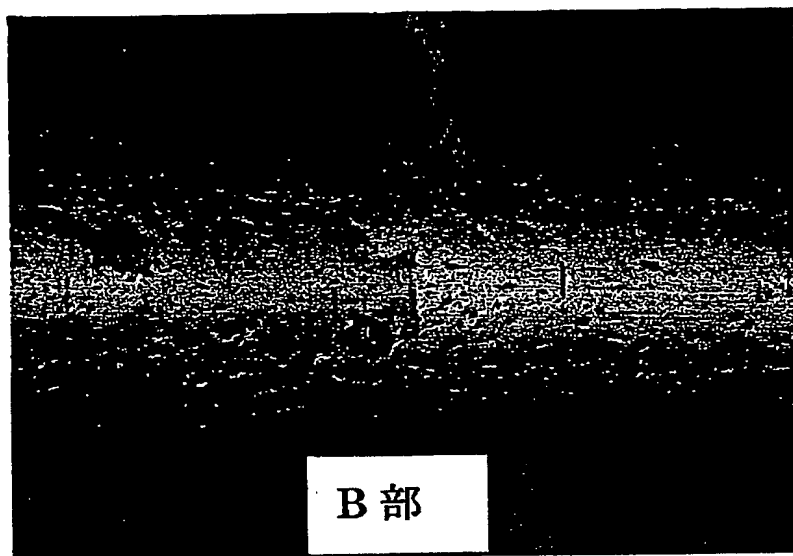


【図30】

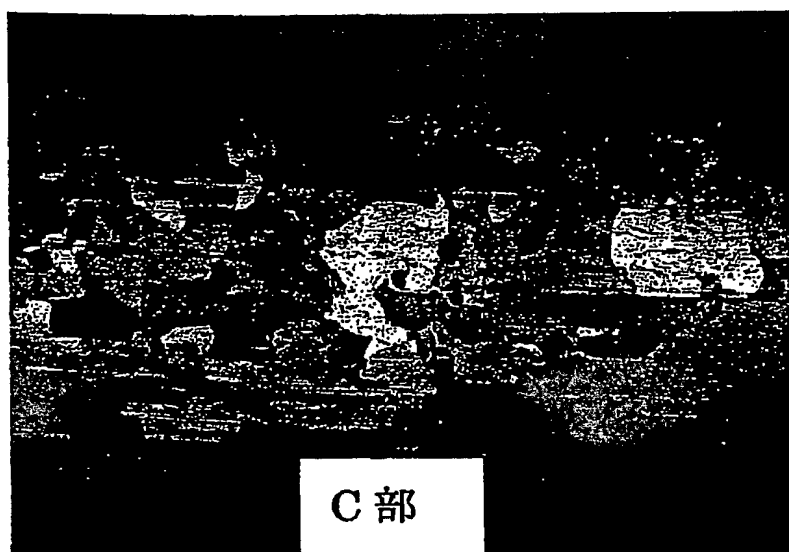
拡大写真(50 倍)



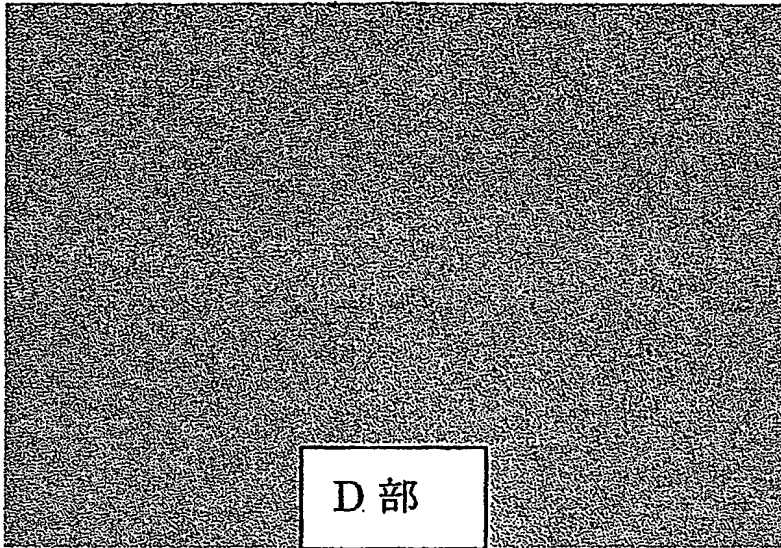
【図31】



【図32】

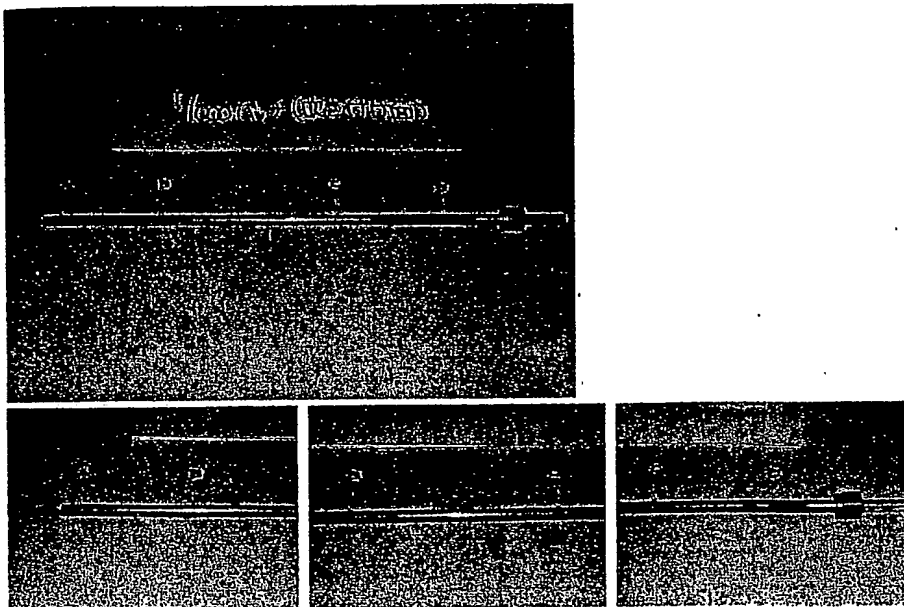


【図 3 3】



【図 3 4】

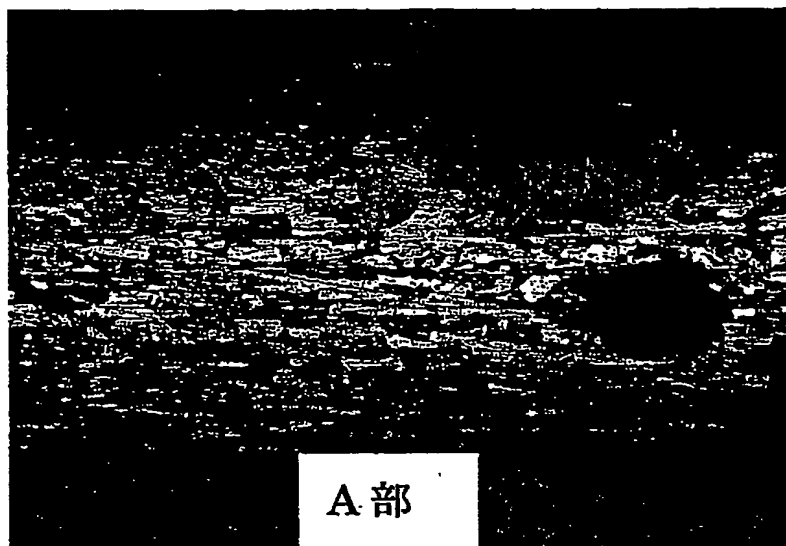
<7000 バッチ>



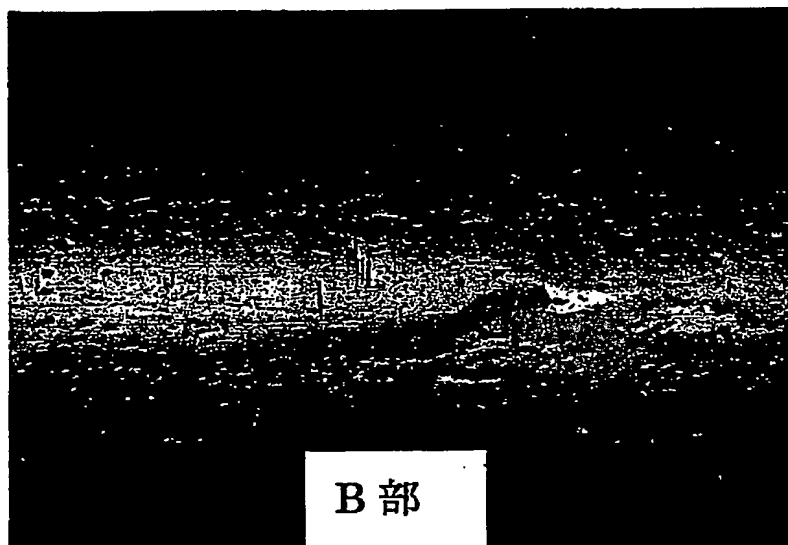


【図35】

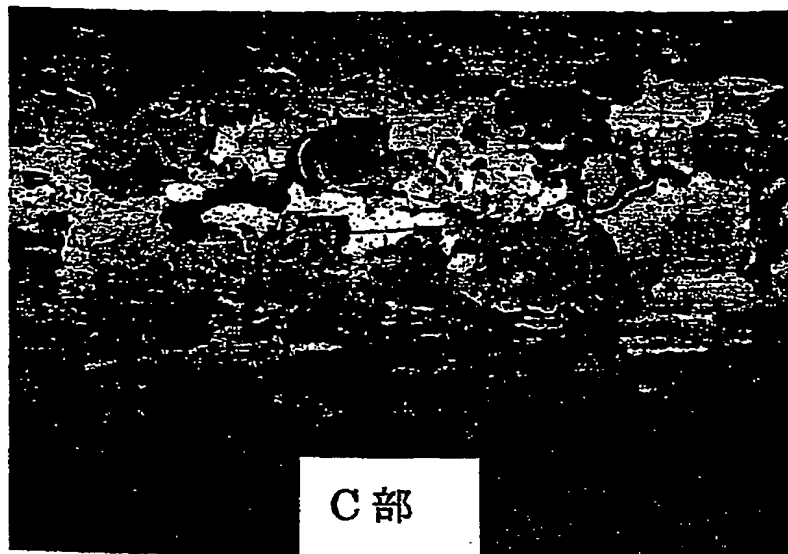
拡大写真(50倍)



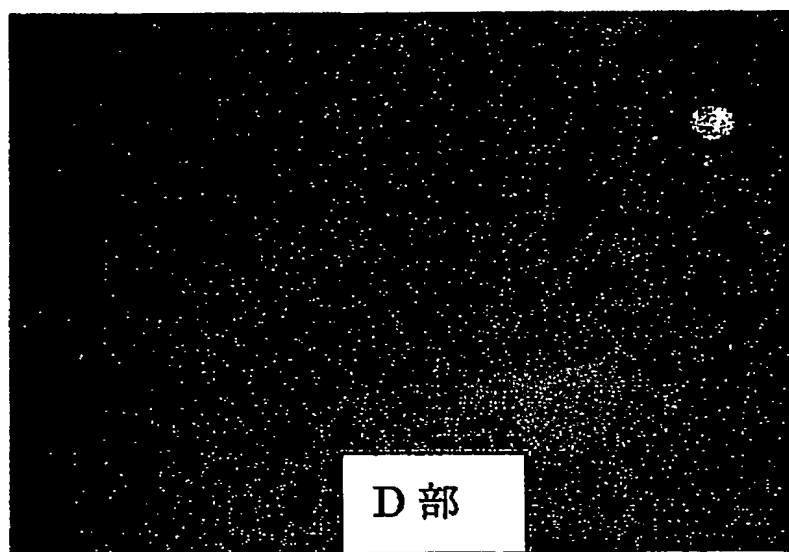
【図36】



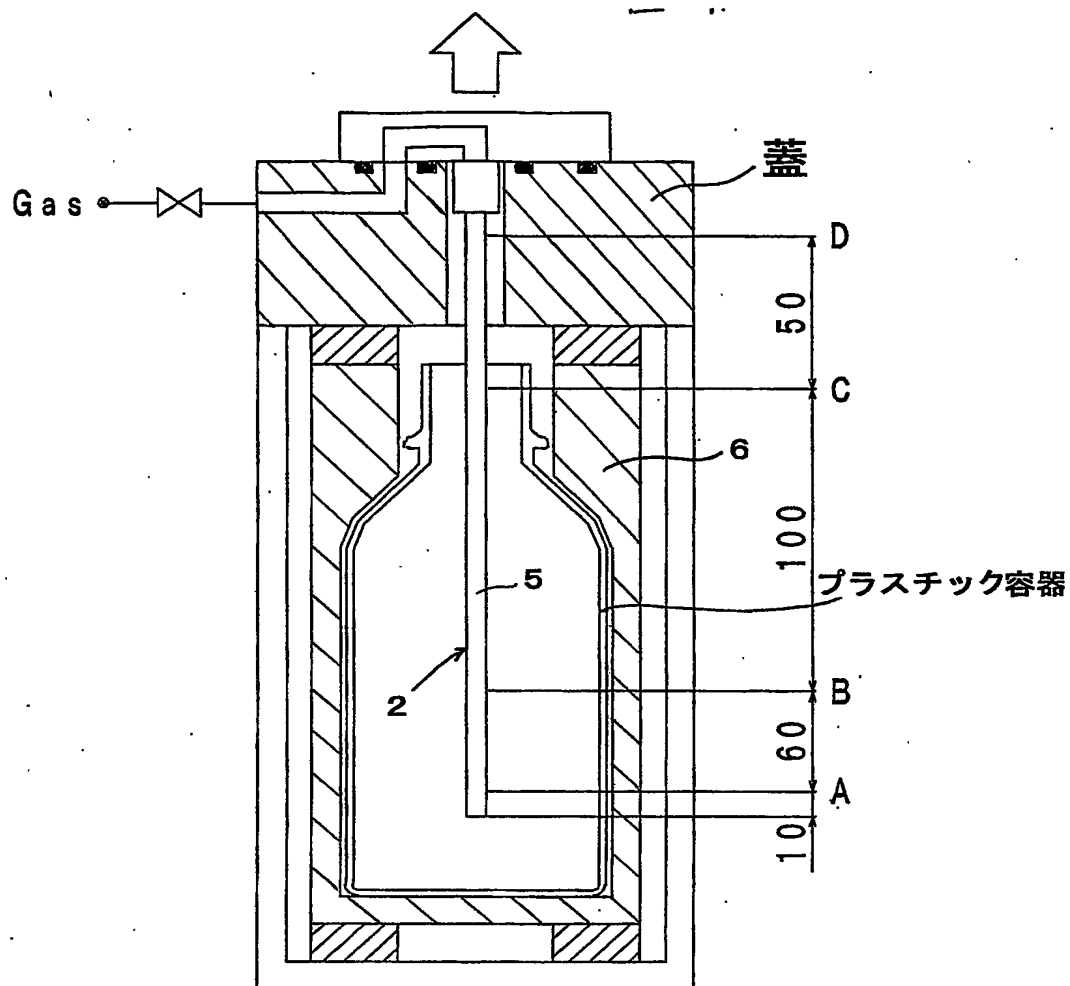
【図37】



【図38】

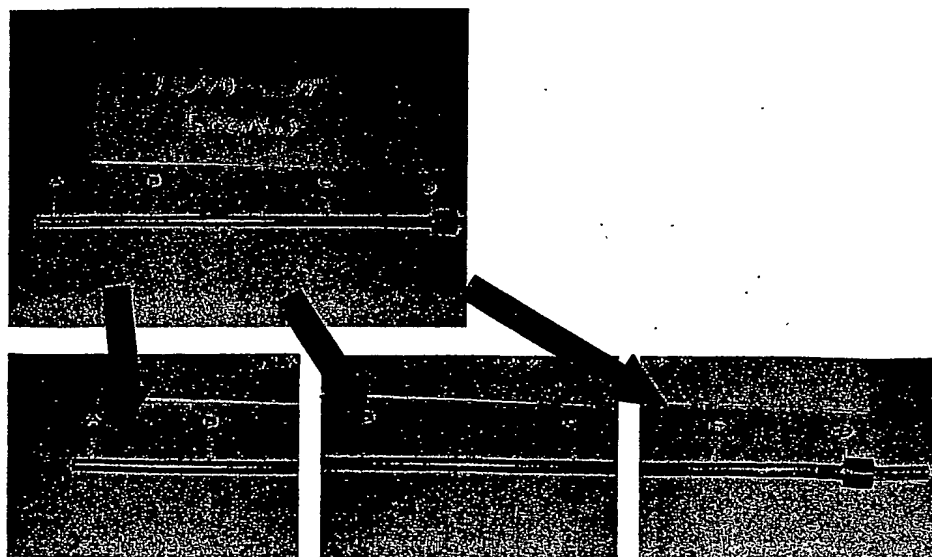


【図39】



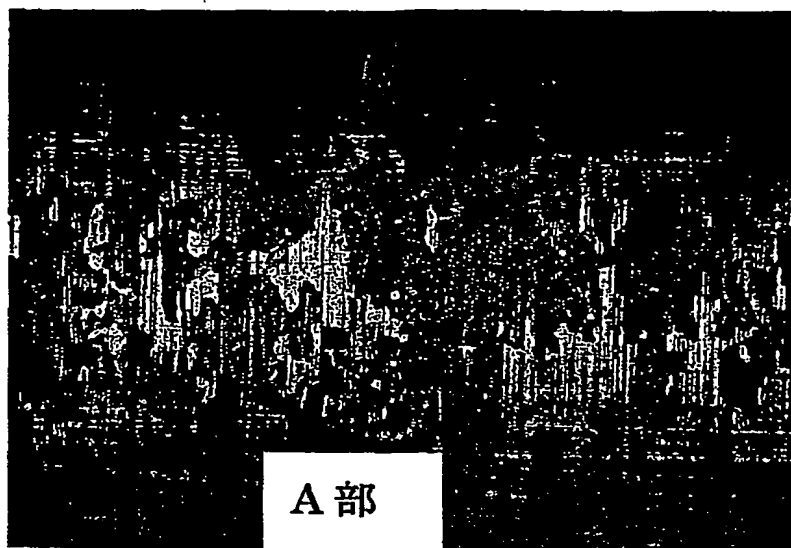
【図40】

<500 パッチ>

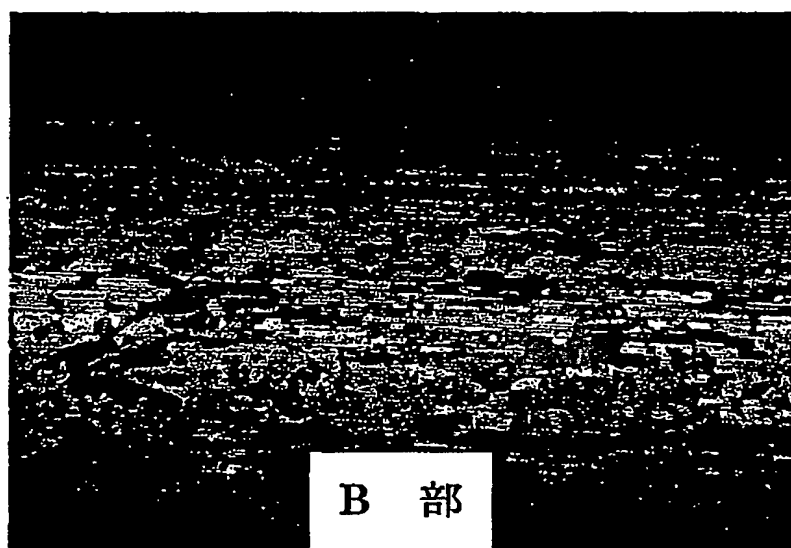


【図4 1】

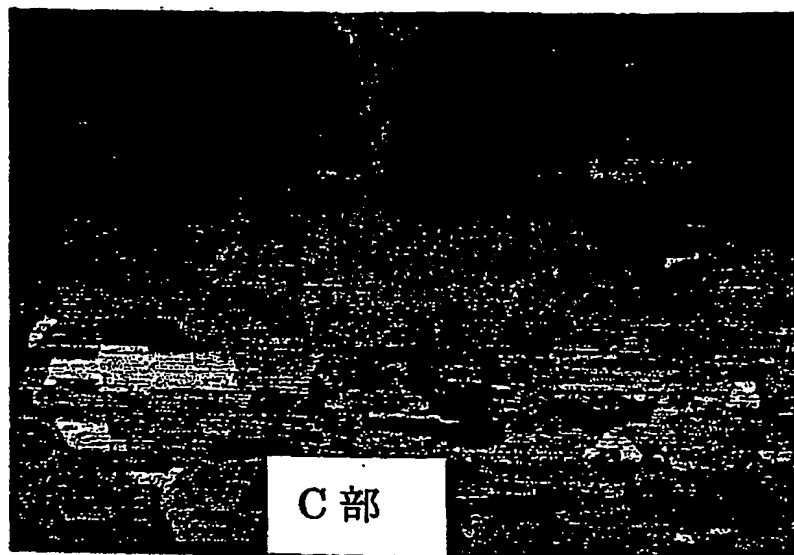
拡大写真(50 倍)



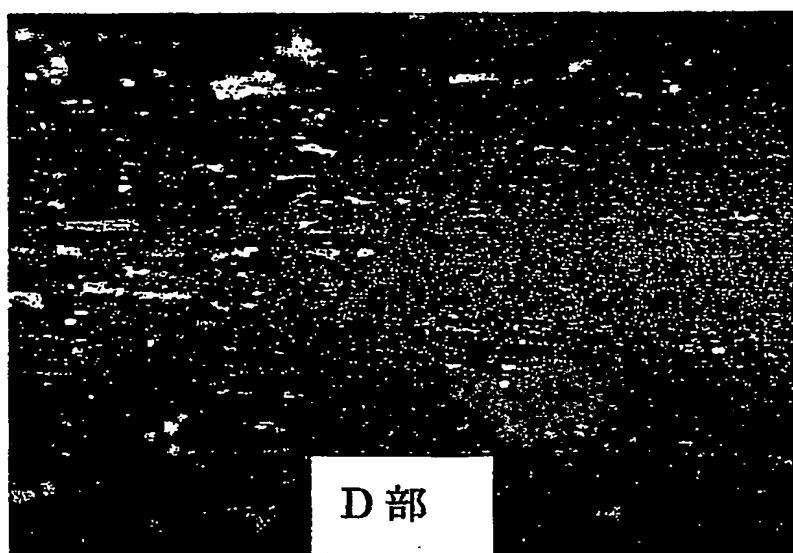
【図4 2】



【図 4 3】

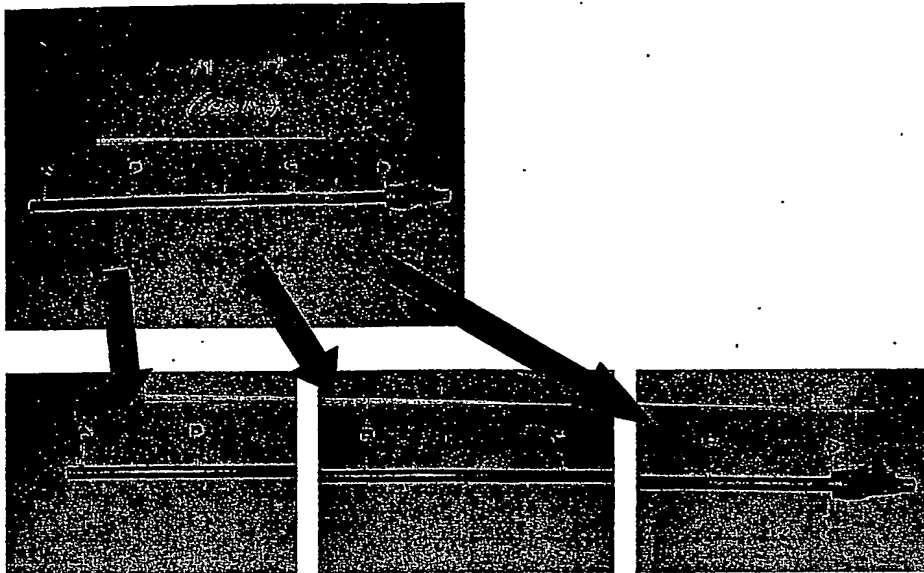


【図 4 4】



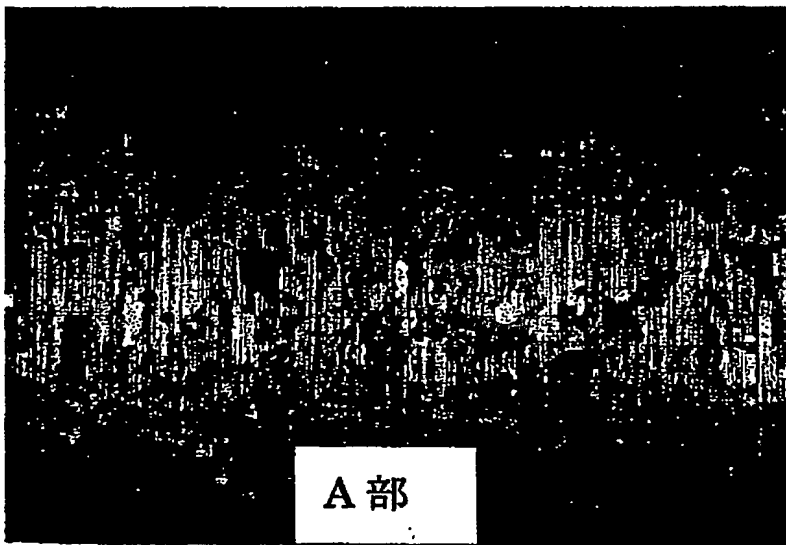
【図45】

<600 バッチ>

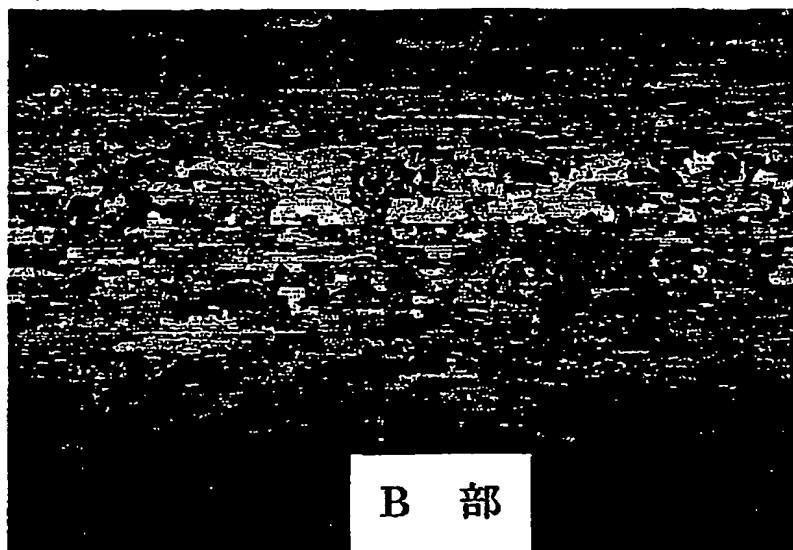


【図46】

拡大写真(50倍)



【図47】



【図48】



【図49】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、原料ガス導入管外表面に炭素粉を主成分とする汚れの強固な付着を防止して、炭素粉を主成分とする汚れを短時間にしかも容易に除去することができる原料ガス導入管清掃方法及びその装置を提供することである

【解決手段】 本発明は、原料ガス導入管外表面に付着形成される炭素粉を主成分とする汚れを清掃する原料ガス導入管の清掃方法において、プラスチック容器内表面にCVD膜を形成後、原料ガス導入管をプラスチック容器内から抜き出す過程で原料ガス導入管外表面に付着形成された炭素粉を主成分とする汚れに向けて圧縮エアーを噴射するとともに該圧縮エアーの噴射によって原料ガス導入管外表面から除去された汚れが成膜チャンバー及びCVD膜を形成したプラスチック容器側に移行しないように強力な吸引排出手段により汚れを成膜チャンバー系外に排出させる原料ガス導入管の清掃方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-164151
受付番号	50200815309
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成14年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592079804]

1. 変更年月日	1992年 3月16日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区西五反田1丁目27番2号
氏 名	三菱商事プラスチック株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [595152438]

1. 変更年月日 1998年 2月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 千葉県流山市西平井956番地の1  
氏 名 株式会社ユーテック

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**